



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier  
Discipline ou spécialité : Chimie organométallique et de coordination

---

Présentée et soutenue par

**Jérémy CURE**

Le 23 Mars 2015

**Couches conductrices par voie organométallique pour les dispositifs 3D en microélectronique**

---

### JURY

<b>Pr. Eric Benoist</b>	<i>Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse</i>	<b>Président</b>
<b>Pr. Serge Ravaine</b>	<i>Professeur, Université Bordeaux 1, Bordeaux</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. François Ribot</b>	<i>Chargé de recherche CNRS, CMCP, Paris</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Sabine Szunerits</b>	<i>Professeur, Université Lille 1, Lille</i>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Guillaume Viau</b>	<i>Professeur, INSA, Toulouse</i>	<b>Invité</b>
<b>Dr. Benoit Riou</b>	<i>Responsable R&amp;D, STM, Tours</i>	<b>Invité</b>
<b>Dr. Pierre Fau</b>	<i>Ingénieur de recherche, LCC, Toulouse</i>	<b>Co-Directeur</b>
<b>Dr. Bruno Chaudret</b>	<i>Directeur de recherche, LPCNO, Toulouse</i>	<b>Directeur</b>

---

**Ecole doctorale :** *Sciences de la Matière*  
**Unité de recherche :** Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)  
**Directeur(s) de Thèse :** Bruno Chaudret, Pierre Fau









# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier  
Discipline ou spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

---

Présentée et soutenue par

**Jérémy CURE**

Le 23 Mars 2015

**Couches conductrices par voie organométallique pour les dispositifs 3D en microélectronique**

---

### JURY

<b>Pr. Eric Benoist</b>	<i>Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse</i>	<b>Président</b>
<b>Pr. Serge Ravaine</b>	<i>Professeur, Université Bordeaux 1, Bordeaux</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. François Ribot</b>	<i>Chargé de recherche CNRS, CMCP, Paris</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Sabine Szunerits</b>	<i>Professeur, Université Lille 1, Lille</i>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Guillaume Viau</b>	<i>Professeur, INSA, Toulouse</i>	<b>Invité</b>
<b>Dr. Benoit Riou</b>	<i>Responsable R&amp;D, STM, Tours</i>	<b>Invité</b>
<b>Dr. Pierre Fau</b>	<i>Ingénieur de recherche, LCC, Toulouse</i>	<b>Co-Directeur</b>
<b>Dr. Bruno Chaudret</b>	<i>Directeur de recherche, LPCNO, Toulouse</i>	<b>Directeur</b>

---

**Ecole doctorale :** *Sciences de la Matière*  
**Unité de recherche :** Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)  
**Directeur(s) de Thèse :** Bruno Chaudret, Pierre Fau



*C*omme tous les objets matériels qui nous entourent, vivants ou inertes, nous sommes nous-mêmes constitués d'atomes. Il est tout à fait remarquable que les atomes, qui ne sont que de simples particules, qui plus est, non vivantes et dépourvues de raison, puissent une fois mises ensembles de manière particulière, constituer une entité complexe douée de vie et d'intelligence : Nous. Il est, en effet, assez curieux de penser que nous ne sommes constitués que d'atomes. De plus, ces atomes, ne peuvent être conscients de notre existence et sont totalement indifférents de ce qui peut nous arriver. Ce ne sont que de simples particules qui, après notre disparition, se dissocieront pour aller vaquer à d'autres occupations comme si rien n'était, bien que cela change tout pour Nous.

Bill Bryson

« Une histoire de tout ou presque »





« Les petites choses accomplies sont mieux  
que de grandes choses prévues. »

Cherry Blossom



A Jean, à Maria,  
Et à tous les autres...



## Remerciements



Ce doctorat résulte d'une collaboration entre le site industriel de STMicroelectronics à Tours et les Laboratoires toulousains de Chimie de Coordination et de Physique et Chimie des Nano-Objets.

C'est à ce titre que je remercie STMicroelectronics pour ses apports financiers et humains. Patrick Hauttecoeur, Benoit Riou, Céline Bondoux, merci à vous trois pour vos conseils et votre disponibilité, le plus souvent téléphonique ou électronique, du fait de la distance entre Tours et Toulouse.

Lieutenant Pierre Fau, Commissaire Bruno Chaudret, je vous remercie de m'avoir aiguillé au cours de cette aventure scientifique et humaine, et d'avoir fait confiance au « stagiaire ». Merci de m'avoir donné l'opportunité de faire énormément de choses très différentes pendant ces trois années : recherche fondamentale, recherche appliquée, enseignements, projet de recherche, ... Les conversations politiques au « commissariat » étaient également très intéressantes.

Je remercie l'ensemble du jury de thèse d'avoir accepté de juger mes travaux : Madame Sabine Szunerits, et Messieurs Eric Benoist, Serge Ravaine, François Ribot, Guillaume Viau.

Une étape est franchie. Au moment où j'écris ces lignes, nous sommes le 26 mars 2015, 3 jours après la présentation de mes résultats de thèse dans l'amphithéâtre Fernand Gallais, plein à craquer, et qui aura vu passer en ces murs tant de doctorants de notre cher Laboratoire de Chimie de Coordination. Je dis bien « cher » laboratoire car ce n'est pas qu'un simple bâtiment. Ce qui fait la force d'un laboratoire c'est avant tout sa base : ses étudiants, doctorants et post-doctorants qui travaillent sans relâche pour faire avancer nos connaissances fondamentales et développer de nouvelles applications. Et à ce titre, le « El Kéké » (LCC) est pour moi le meilleur laboratoire du monde puisqu'il abrite les meilleurs étudiants.

Je vous remercie tous pour ces 3 années passées en votre compagnie. Merci plus particulièrement à Kévin pour tous les moments passés ensemble aussi bien au labo qu'au cours des sorties au « Dubli », « Killarney », ... Kévin, tu as été génial à tous points de vue, discussions scientifiques, rigolades autour d'un verre, parties de jeu de plateau, sport, soirées, ... Merci pour tous ces moments inoubliables ! Merci d'avoir pris en main l'organisation de mon pot de thèse : tu as été parfait ! Tu pourrais vraiment te lancer dans « l'évènementiel » ! Il ne reste plus que toi, ce sera bientôt ton tour et ce sera parfait, tu verras ! Bon courage pour la rédaction et si tu as besoin de conseils pour quoi que ce soit : je serais toujours là !

Gérald, à ton tour maintenant ! A mon avis, tu étais trop peu présent sur Toulouse : tu aurais pu rester plus de temps parmi nous ! Je crois que je n'ai jamais vu quelqu'un exploser du verre avec un tel doigté ! Tu as vraiment un don ou tu as des actions chez le verrier non ? Avoue ! Justine, tu as commencé ton stage dans l'équipe au LCC et tu es entrée dans le club très sélect des « chagasses ». Merci pour tout et bonne chance au « El Pecno » (LPCNO). Ton heure de gloire viendra bientôt. Merci Emilie pour ta bonne humeur et pour les séances de piscines : on a vraiment nagé dans les sept mers, parfois agitées par quelques baleines. Pauline, merci pour tes phrases cultes ! Je ne désespère pas éditer un

## Remerciements



jour un livre intitulé : « les brèves de comptoir de Paulo » Ne t'inquiètes pas, il sera célèbre ! Justyna, merci pour tous les moments de rigolade dans le labo et en soirée. Je te souhaite tout le meilleur pour la suite. Arnaud, merci pour tous tes judicieux conseils pendant les deux années passées ensemble. San Francisco a été une expérience géniale mais ce qui s'est passé à San Francisco restera à San Francisco, pas vrai ? Yohan (le très célèbre YoYo), merci pour tes conseils et ton éternelle bonne humeur. Aurélien, merci pour tout et tu seras toujours le bienvenu pour un café ou mieux : une bière ! Marlène, merci de m'avoir montré la blague de la blouse, j'ai cru mourir de rire, c'est véridique, c'est l'homme qui fait de l'aviron qui te le dit ! Tugce, ce fut un plaisir de te connaître, si un seul mot pourrait te définir, c'est : « life ». Rémy, j'ai fait mon stage de M1 et de M2 en ta compagnie, merci de m'avoir appris à bosser proprement au labo.

Merci à tous les autres membres de l'équipe T pour les moments passés ensembles : Myrtil, Katia, Glenna, Zhiqin, Zhihua, et aux anciens membres de l'équipe L : Eric, Pierre-Jean, Fred, Kilian, Sébastien, Grégory, Alexane, Rémy, Mahmoud, Quentin, Karine, Catherine A., Diana.

Merci à tous les autres étudiants actuels ou passés du « El Pecno » et du El « Kéké » : Cyril, Anaïs, Marc, Alexis, Sergio, Nuria, Yin, Mirko, Jérémy, Corentin, Clève, Amelle, Cécile, nadia, Hélène, Aurélie, Sabrina, Audrey, Katie, Gaëtan, Will, Kane, Luovic, Marion, Céline, Aurélien, Andres, Patricia, ...

Merci à tous les « permanents » du « El Kéké » et du « El Pecno » avec qui j'ai eu le plaisir de discuter de manière informelle ou au cours de collaborations sur différents projets scientifiques : Vincent Collière, Yannick Coppel, Alix Sournia-Saquet, Alain Moreau, Laure Vendier, Catherine Hemmert, Heinz Gornitzka, Martine Morin, Michel Maupomé, Philippe Prono, Pier-Francesco Fazzini, Teresa Hungria, Claude Armand, Elizabeth Lance.

Adnen, je te remercie pour tes conseils à tous points de vue et pour m'avoir appris les bases de la plasmonique. Merci à tous ceux que j'ai rencontré dans les autres laboratoires toulousain : Jérôme Esvan, Eric Beche, François Guérin, Frédéric Gessin, Christiane Duprat, Christophe Capello, Chérif Rouabhi, Lucien Datas, Laurent Weingarten, Stéphane Le Blond Du Plouy, Bruno Payré, Dominique Gougounèche, Isabelle Fourquaux, ...

Bruno, merci de m'avoir appelé sur mon mobile en ce dimanche du 7 août 2011 à un moment où je désespérais de trouver une thèse. Derrière le masque du directeur de thèse, j'ai appris à connaître l'homme enthousiaste avec ses qualités et ses défauts ainsi que « le chercheur engagé qui relève le nez de la paillasse pour observer ce qu'il se passe dans la société », pour reprendre tes propres termes.

Pierre, merci pour ces trois années passées à tes côtés. Ces années ont été riches en prises de fou rires sans compter les voyages à Tours, San Francisco, Paris, Galamus, ... Tu as toujours su être là quand j'avais besoin de ton aide. Je garderai un excellent souvenir de toi. Ce n'est pas sans émotions que je vous dis à tous les deux :

A bientôt Commissaire.

A bientôt Lieutenant.



<b>Remerciements .....</b>	<b>11</b>
<b>Sommaire .....</b>	<b>13</b>
<b>Index.....</b>	<b>21</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>27</b>
<b>Partie I - La chimie des complexes amidinate au service de la formation de couches fonctionnelles pour la microélectronique 3D .....</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre I - Introduction bibliographique .....</b>	<b>35</b>
<b>I Techniques utilisées en industrie pour le dépôt de cuivre sur wafer de silicium .....</b>	<b>40</b>
<b>I.1 Méthodes physiques.....</b>	<b>42</b>
<b>I.2 Méthodes chimiques .....</b>	<b>42</b>
<b>I.2.a Chemical Vapor Deposition (CVD) .....</b>	<b>43</b>
<b>I.2.b Atomic Layer Deposition (ALD) .....</b>	<b>46</b>
<b>I.2.c Dépôt chimique de cuivre en phase liquide .....</b>	<b>49</b>
<b>II Rôle et nécessité d'une couche barrière de diffusion .....</b>	<b>51</b>
<b>II.1 Couches barrières de diffusion de différentes natures .....</b>	<b>52</b>
<b>II.1.a Couches barrières de diffusion organiques .....</b>	<b>52</b>
<b>II.1.b Couches barrières de diffusion métalliques.....</b>	<b>55</b>
<b>II.2 Couches barrières de silicate de manganèse .....</b>	<b>57</b>
<b>II.3 Formation d'une couche barrière de silicate de manganèse en voie liquide .....</b>	<b>59</b>



Références bibliographiques .....	64
<b>Chapitre II - Un complexe amidinate de manganèse à l'origine de la formation d'une couche barrière de silicate de manganèse en voie liquide .....</b>	<b>71</b>
I    Description du procédé .....	73
II   Etude de l'interaction entre SiO <sub>2</sub> et MnO <sub>x</sub> par RMN du solide .....	75
III  Etude de l'épaisseur de la couche de silicate de manganèse .....	79
III.1  Etude de l'épaisseur de MnO <sub>x</sub> déposé avant traitement thermique en fonction du nombre de trempages .....	79
III.2  Etude de l'influence de la température du traitement thermique sur l'épaisseur de la couche de silicate de manganèse .....	82
IV   Propriété barrière de diffusion et évaluation de la teneur en carbone inclus dans la couche de silicate de manganèse .....	91
IV.1  Mise en évidence de la propriété barrière de diffusion .....	91
IV.2  Mise en évidence de l'absence de carbone dans la couche déposée ..	94
V    Mise en évidence des propriétés barrière de diffusion et adhérence du cuivre pour la couche de silicate de manganèse formée à l'issu de la première étape .....	96
V.1  Amélioration du procédé initial .....	96
V.2  Aspect macroscopique et résistivité .....	97
V.3  Mise en évidence de la propriété barrière de diffusion par SIMS .....	98
V.4  Aspect de la microstructure .....	101
V.5  Conclusion .....	102
VI   Conclusions sur les optimisations apportées au procédé de formation de la couche de silicate de manganèse .....	104
Références bibliographiques .....	105





## Chapitre III - Hydrogénolyse d'un complexe amidinate de cuivre pour la formation d'une couche conductrice en voie liquide et remplissage de vias ..... 107

I	Etude du mécanisme de dépôt de cuivre par hydrogénolyse d'un complexe amidinate de cuivre .....	109
I.1	Suivi de la consommation du précurseur au cours du temps par RMN $^1\text{H}$ .....	111
I.2	Identification d'une étape de formation de nanoparticules .....	113
I.3	Cinétique de construction de la couche conductrice sur le substrat ..	116
I.4	Mécanisme de dépôt par OMCLD .....	118
II	Optimisation des conditions de dépôt de la couche conductrice de cuivre .....	120
II.1	Détermination des paramètres influents sur le dépôt de cuivre .....	120
II.2	Recherche d'un point de fonctionnement optimal .....	125
III	Etude de la passivation de surface des dépôts de cuivre.....	128
IV	Etude sur le remplissage de vias par électrochimie .....	130
IV.1	Dépôt d'une couche conductrice de cuivre dans des vias .....	130
IV.1.a	Avant traitement thermique .....	130
IV.1.b	Après traitement thermique .....	133
IV.2	Remplissage des vias par électrochimie.....	135
IV.2.a	Sans agitation ultrasonique .....	137
IV.2.b	Avec agitation ultrasonique .....	140
V	Conclusion .....	141
	Références bibliographiques .....	143



**Partie II - Complexes amidinate de cuivre et d'argent : des précurseurs de choix pour la synthèse de nanoparticules à propriétés plasmoniques..... 145**

**Chapitre IV - Introduction bibliographique..... 147**

I	Nanocristaux de cuivre .....	150
I.1	Importance du choix du précurseur lors de la synthèse .....	151
I.1.a	Les sels métalliques .....	151
I.1.b	Les précurseurs organométalliques .....	153
I.2	Maîtrise de la morphologie à l'échelle nano .....	155
I.3	Les propriétés plasmoniques : un traceur de l'oxydation des nanoparticules.....	158
I.3.a	Qu'est-ce qu'un plasmon ?.....	158
I.3.b	Résistance à l'oxydation de nanoparticules métalliques de cuivre .....	160
II	Nanocristaux d'argent .....	164
II.1	Importance du choix du précurseur lors de la synthèse .....	164
II.1.a	Les sels métalliques .....	164
II.1.b	Les précurseurs organométalliques .....	166
II.2	Maîtrise de la morphologie à l'échelle nano .....	167
II.3	Les propriétés plasmoniques des nanocristaux : pour la détection des ligands en surface.....	168
II.3.a	Qu'est-ce que l'effet SERS ? .....	168
II.3.b	Détection de molécules par effet SERS.....	171
	Références bibliographiques .....	173



## **Chapitre V - Hydrogénolyse d'un complexe amidinate de cuivre : obtention de nanocristaux de cuivre résistants à l'oxydation ..... 181**

I	Morphologie de nanocristaux de cuivre.....	184
I.1	Rôle de l'hexadécylamine .....	184
I.2	Impact du ligand sur la morphologie .....	187
II	Utilisation de la réponse plasmonique comme traceur de l'oxydation des nanocristaux de cuivre.....	191
II.1	Cinétique d'oxydation des nanocristaux de cuivre par absorption optique .....	191
II.2	Le couple théorie-expérience : un outil de compréhension du mécanisme de l'oxydation.....	193
III	Résistance à l'oxydation des nanocristaux de cuivre.....	204
III.1	Passivation de la surface : ralentissement de la cinétique d'oxydation .....	204
III.2	Rôle de la quantité de ligands sur la diffusion de l'oxygène dans le milieu colloïdal.....	210
	Références bibliographiques .....	216

## **Chapitre VI - Hydrogénolyse de complexes amidinate d'argent : Etude de la chimie de surface de nanocristaux d'argent ..... 217**

I	Synthèse de nanocristaux d'argent.....	220
I.1	Stabilisation apportée par l'hexadécylamine .....	220
I.1.a	Le double rôle de l'hexadécylamine.....	221
I.1.b	Effet de la température .....	226
I.1.c	Effet du solvant .....	229
I.2	Stabilisation apportée par l'acide oléique .....	233
I.2.a	Effet du solvant.....	233
I.2.b	Effet de la quantité de l'agent stabilisant.....	235
II	Utilisation de la RMN et du SERS comme outils de compréhension de la chimie de surface .....	238

## Sommaire



II.1	Informations apportées par l'analyse RMN $^1\text{H}$ .....	239
II.2	Informations apportées par l'analyse SERS .....	243
II.3	Description de l'environnement des nanocristaux d'argent .....	245
	Références bibliographiques .....	248
<b>Conclusion Générale .....</b>		<b>249</b>
<b>Chapitre VII - Partie Expérimentale .....</b>		<b>255</b>
I	Origine des réactifs de synthèses .....	257
I.1	Gaz .....	257
I.2	Solvants .....	257
I.3	Produits chimiques .....	257
II	Méthodes d'analyses et instrumentation .....	258
II.1	Microscopie électronique .....	258
II.1.a	Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (HRTEM) .....	258
II.1.b	Préparation des échantillons cross-section .....	259
II.1.c	Microscopie Electronique à Balayage (SEM) .....	260
II.1.d	Microscopie Electronique à Balayage - Sonde Ionique Focalisée (SEM - FIB) .....	261
II.2	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	261
II.3	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	261
II.3.a	NOESY .....	262
II.3.b	ROESY .....	263
II.3.c	DOSY .....	264
II.3.d	RMN MAS .....	264
II.4	Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) .....	265
II.5	Spectrométrie de Masse à Ionisation secondaire (SIMS) .....	265



II.6	Spectroscopie UV-Visible .....	265
II.7	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) .....	267
II.8	Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS) .....	267
II.9	Mesure de l'épaisseur par profilométrie .....	267
II.10	Mesure de la résistivité électrique .....	268
II.11	Générateur plasma .....	269
II.12	Traitement thermique .....	270
II.13	Test scotch .....	270
II.14	Contrôle de la teneur en eau par titration Karl-Fischer .....	270
III	Synthèses chimiques.....	271
III.1	Synthèse des précurseurs.....	271
III.1.a	Synthèse de l'amidinate de manganèse $MnAmd_2$ .....	271
III.1.b	Synthèse de l'amidinate d'argent $AgAmd$ .....	273
III.1.c	Synthèse de l'amidinate de zinc $ZnAmd_2$ .....	273
III.2	Dépôt de métal et d'oxyde .....	274
III.2.a	Dépôt de manganèse sur wafers $SiO_2/Si$ .....	274
III.2.b	Dépôt de film de cuivre par OMCLD.....	275
III.2.c	Greffage d'oxyde de manganèse sur NPs $SiO_2$ .....	275
III.3	Synthèses de nanoparticules.....	276
III.3.a	Nanoparticules de cuivre .....	276
III.3.b	Nanoparticules d'argent .....	276
	Références bibliographiques .....	278
<b>Chapitre VIII - Annexes .....</b>		<b>279</b>
I	Etude de l'adhérence de la couche de cuivre .....	281
I.1	Analyses XPS .....	281
I.2	Solutions envisagées pour remédier au décollement de la couche conductrice .....	283
I.2.a	Formation « one pot » de la couche barrière et de la couche conductrice .....	283

## Sommaire



I.2.b	Ajout d'un co-élément au manganèse .....	284
II	Dépôt de particules d'argent sur lame de verre fonctionnalisée .....	285
	Références bibliographiques .....	289
	<b>Résumé .....</b>	

$\alpha$  : polarisabilité

$\mu_{\text{ind}}$  : moment dipolaire induit

AACVD : "Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition"

acac : acétylacétone

ADN : acide désoxyribonucléique

AgAmd : *N,N'*-diisopropylacétamidinate d'argent (I)

AgNO<sub>3</sub> : nitrate d'argent

ALD : "Atomic Layer Deposition"

ALE : "Atomic Layer Epitaxy"

Amd : Amidine seule

AOT : bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate

APCVD : "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition"

APTES : (3-aminopropyl)triéthoxysilane

APTMS : (3-aminopropyl)triméthoxysilane

Ar : argon

[BMIm][BF<sub>4</sub>] : tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMS : "Bulk Magnetic Susceptibility"

BTMSA : bis(triméthylsilyl)acétylène

CEMES : Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etude Structurale

cfc : structure cubique à faces centrées

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

COD : cyclooctadiène

Coll. : colloïde

Cp : cyclopentadiényle

Cu<sub>5</sub>[C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sub>5</sub> : mésityl cuivre (I)

CuAmd : *N,N'*-diisopropylacétamidinate de cuivre (I)

Cu[CHCOO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> : isobutyrate de cuivre (II)

Cu(hfac)<sub>2</sub> : 1,1,1,5,5,5 hexafluoroacétylacétonate de cuivre (II)

CuNO<sub>3</sub> : nitrate de cuivre (II)

CuSO<sub>4</sub> : sulfate de cuivre (II)

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

CVD : "Chemical Vapor Deposition"

DDA : *“Discrete Dipole Approximation”*

DDAC : *chlorure de diméthyl distéaryl ammonium*

DFT : *“Density Functional Theory”*

DLICVD : *“Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition”*

DMF : *diméthylformamide*

DOSY : *Diffusion Ordered Spectroscopy*

E : *champ électrique*

$E_{loc}$  : *champ électrique localisé*

EDS : *« Energy Dispersive X-Ray Spectrometry »*

EG : *éthylène glycol*

EELS : *“Electron Energy Loss Spectroscopy”*

ENSIACET : *Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques*

$Et_2O$  : *diéthyléther*

FIB : *“Focused Ion Beam”*

Fombillou : *Université Aveyronnaise*

HDA : *hexadécylamine*

hfac : *1,1,1,5,5,5 hexafluoroacétylacétonate*

HOMO : *“Highest Occupied Molecular Orbital”*

HRTEM : *“High-Resolution Transmission Electronic Microscopy”*

HSAB : *“Hard and Soft Acids and Bases”*

$I_{SERS}$  : *intensité de diffusion Raman*

JGB : *vert de janus B*

LPCVD : *“Low Pressure Chemical Vapor Deposition”*

LUMO : *“Lowest Unoccupied Molecular orbital”*

Mes : *mésityl*

Mhd : *2-méthyl-3,5-hexandionate*

Mhy : *2-méthyl-1-hexen-3-yne*

$MnAmd_2$  : *bis(N,N'-diisopropylacétamidinate) de manganèse (II)*

$MnO_x$  : *oxyde de manganèse*



MnSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> : *silicates de manganèse*

MnSiO<sub>3</sub> : *silicate de manganèse*

MPTMS : *mercaptopropyltriméthoxysilane*

MOCVD : *“Metal Organic Chemical Vapor Deposition”*

M<sub>w</sub> : *masse moléculaire*

NaBH<sub>4</sub> : *tétrahydruroborate de sodium*

NC : *isocyanide*

NPs : *nanoparticules*

NOE : *“Nuclear Overhauser Effect”*

NOESY : *“Nuclear Overhauser effect Spectroscopy”*

NOE-tr : *“transferred Nuclear Overhauser effect”*

OAc : *acétate*

OMCLD : *“OrganoMetallic Chemical Liquid Deposition”*

PC : *carbonate de propylene*

PECVD : *“Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”*

PTMS : *propyltriméthoxysilane*

POE : *polyoxyéthylène lauryl éther*

PVA : *poly(vinylalcohol)*

PVD : *“Physical Vapor Deposition”*

PVP : *poly(vinylpyrrolidone)*

REACH : *“Registration, Evaluation, Authorization, and restriction of CHemicals”*

RMN : *Résonance Magnétique Nucléaire*

RMN <sup>1</sup>H : *Résonance Magnétique Nucléaire du proton <sup>1</sup>H*

RMN <sup>13</sup>C : *Résonance Magnétique Nucléaire du carbone <sup>13</sup>C*

RMN MAS : *Résonance Magnétique Nucléaire à la rotation de l'angle magique*

ROESY : *“Rotating-frame Overhauser Effect Spectroscopy”*

R<sub>S/M</sub> : *ratio stabilisant/métal*

RTCVD : *“Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition”*

SEM : *“Scanning Electronic Microscopy”*

SERS : *“Surface Enhanced Raman Scattering”*

SIMS : *“Secondary Ion Mass Spectrometry”*

SiO<sub>2</sub> : *silice*

SPS : *sulfopropyldisulfite de sodium*

STEM : *“Scanning Transmission Electronic Microscopy”*

TaN : *Nitruire de tantale*

<sup>t</sup>Bu : *tert-butyl*

TDPA : *acide tétradécylphosphonique*

TEM : *“Transmission Electronic Microscopy”*

TEOS : *tétraéthoxysilane*

THF : *tétrahydrofurane*

TiN : *nitruire de titane*

TOA : *trioctylamine*

TSV : *“Through Silicon Via”*

UV : *ultraviolet*

VTMS : *vinyltriméthylsilane*

WN : *nitruire de tungstène*

XPS : *“X-Ray Photoelectron Spectroscopy”*

XRD : *“X-Ray Diffraction”*

ZnAmd<sub>2</sub> : *bis(N,N'-diisopropylacétamidinate) de zinc (II)*

ZQC : *“Zero Quantum coherence”*







# Introduction générale





Les nanoparticules sont des assemblages de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, dont au moins une dimension se trouve à l'échelle nanométrique. A l'échelle du milliardième de mètre, la matière peut présenter des propriétés physiques, mécaniques, thermiques, électriques, magnétiques et optiques différentes de celles du matériau à l'état massif et qui résultent en partie de phénomènes d'interface. La large gamme de propriétés « nouvelles » apportées par l'échelle nanométrique a été le point de départ qui a conduit à l'essor des nanotechnologies dans des domaines variés tels que la médecine, l'énergie, la catalyse, l'électronique, ...

Dans le monde de la microélectronique en particulier, la miniaturisation des composants est une problématique constante. Des puces gravées en largeur de piste conductrice 45 nanomètres ont été commercialisées mi-2007, des puces en 32 nanomètres ont été mises sur le marché en 2009, la gravure en 22 nanomètres est sortie en 2012 et le 14 nanomètres en 2013. En repoussant toujours les densités d'intégration des circuits intégrés, une limite, imposée par la réduction de taille des composants, a été atteinte. Afin de poursuivre la miniaturisation malgré cette limitation, l'empilement des circuits intégrés en structure tridimensionnelle est mis en œuvre. De telles structures nécessitent des connexions verticales entre les différents étages constituant l'empilement, afin de conduire le courant électrique à travers les différents niveaux de métallisation. Cependant, les techniques actuelles qui reposent sur des procédés physiques, ne permettent pas de répondre à une métallisation de structures d'interconnexions dont les dimensions peuvent aller de quelques micromètres d'ouverture à plusieurs centaines de micromètres de profondeurs. En atteignant les limites de la miniaturisation, les techniques de fabrication des circuits électroniques utilisées jusque-là doivent aussi évoluer afin de pouvoir manipuler la matière au plus près de la dimension nanométrique des dispositifs ultimes.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont issus d'une collaboration débutée en 2005 entre le site de STMicroelectronics de Tours et le Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. L'objectif de cette collaboration est de développer un procédé en voie liquide adapté à la métallisation de structures d'interconnexions reposant sur la chimie organométallique et en rupture avec les techniques physiques utilisées en microélectronique. Ces travaux ont été initiés par Clément Barrière et poursuivis par Kilian Piettre au cours de leurs thèses soutenues respectivement en 2008 et en 2012. Un premier brevet portant sur le dépôt de film métallique par voie organique liquide a été déposé en 2009. Les métaux du groupe 11 de la classification périodique (Cu, Ag, Au) sont les



éléments natifs les plus conducteurs. Ce sont par conséquent, des candidats de choix dans les processus de métallisation de vias traversants, de tranchées ou de puits, ces derniers assurant la conduction électrique entre les différents niveaux des composants d'une puce. En chimie organométallique, l'élément métallique est apporté par un complexe métallique. Dans ce manuscrit, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la famille des complexes de métaux stabilisés par des ligands de type amidinate, aussi bien pour la formation de films en voie liquide (oxydes de manganèse, couches métalliques de cuivre et d'argent) que pour la synthèse de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent.

Ce travail de thèse se présente sous deux parties principales :

La première traitera de l'étude et de l'optimisation d'un procédé à bas coûts, de dépôts de couches conductrices et adhérentes dans des architectures silicium 3D, par l'utilisation de complexes amidinate de manganèse et de cuivre. Un complexe amidinate de manganèse va participer à la création d'une première couche fonctionnelle empêchant la diffusion du cuivre dans la couche isolante de silice recouvrant des wafers de silicium couramment utilisés en microélectronique. La formation d'une couche conductrice de cuivre sera réalisée en voie liquide par hydrogénolyse d'un complexe amidinate de cuivre en présence d'un wafer de silicium. Nous détaillerons les processus de formation sur les substrats de ces deux types de films issus de ces précurseurs.

La seconde partie de ces travaux présentera la synthèse et la caractérisation de nano-objets de cuivre et d'argent obtenus par l'hydrogénolyse en solution de leurs complexes amidinate. Des ligands de type amine ou acide carboxylique à longue chaîne alkyle ont été employés pour assurer leur stabilité. Un accent particulier est donné sur l'étude de leurs propriétés optiques en spectroscopie UV-Visible. En effet, la résonance plasmonique de surface sera utilisée d'une part pour suivre l'évolution de l'oxydation de nanocristaux de cuivre et d'autre part pour étudier les interactions dynamiques entre les stabilisants et la surface de nanocristaux d'argent. Ces études seront couplées à des mesures en spectroscopie RMN en solution et permettent de mieux décrire la coordination des ligands en surface des nanoparticules.







A thick dark blue vertical bar is positioned on the left side of the page. From the bottom of this bar, several thin, light blue lines curve upwards and outwards, creating an abstract, grass-like or fiber-like pattern.

## **PARTIE I**

### ***La chimie des complexes amidinate au service de la formation de couches fonctionnelles pour la microélectronique 3D***





# Chapitre I

## *Introduction bibliographique*





Depuis quelques décennies, les systèmes électroniques investissent de plus en plus les systèmes purement mécaniques et cette évolution est regroupée sous le terme mécatronique. Ainsi, le monde de la microélectronique prend une part de plus en plus importante de notre quotidien au travers des équipements électroménagers, téléviseurs, automobiles, ordinateurs, téléphones, ... Pour ne prendre que l'exemple de l'automobile, cette dernière embarque un nombre croissant de dispositifs électroniques tel que le GPS, le limiteur et le régulateur de vitesse, des capteurs divers : caméras, radars d'aide au stationnement, détecteurs de polluants, ... fournissant à l'utilisateur un meilleur confort. L'omniprésence de l'électronique et son importance économique à l'échelle planétaire (marché mondial de 1100 milliards de dollars pour les produits électroniques) reposent principalement sur la technologie des circuits intégrés et des transistors.

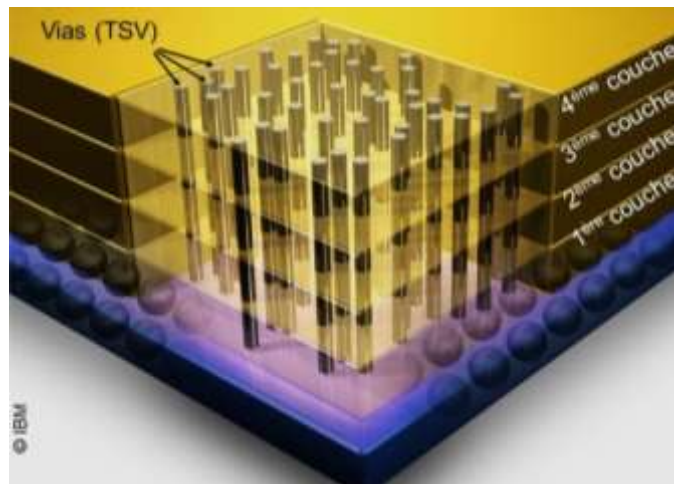
Le premier circuit intégré (puce) constitué alors de 6 transistors en silicium, créé en 1958 par Robert Noyce et Jack Kilby (ce dernier prix Nobel de Physique en 2000), est considéré comme la première pierre de l'électronique moderne. La résolution des problèmes de soudure des connexions déposées en couche mince métallique ouvre la voie de cette nouvelle technologie. Le lancement du monde de la microélectronique dans une course à la miniaturisation peut alors commencer. Un nouveau domaine de recherche est exploré : celui de l'infiniment petit. « Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l'intégralité de l'Encyclopaedia Britannica sur une tête d'épingle ? » est (dit-on) prononcée en 1959 par Richard Feynman (Prix Nobel de physique en 1965), témoignant aujourd'hui de l'engouement à venir de nos sociétés pour la miniaturisation des composants. Depuis presque 60 ans, les circuits intégrés ont révolutionné nos manières de communiquer, de commercer, de chercher, de nous distraire, de percevoir et de comprendre notre environnement ; et des milliers de chercheurs travaillent aujourd'hui à l'amélioration de leurs performances pour de nouvelles applications.

Aujourd'hui, chaque circuit intégré peut contenir jusqu'à 30 millions de transistors qui sont des objets extrêmement complexes. Les dimensions des diverses couches constitutives d'un transistor varient de 10 à 2 nm, faisant d'eux des objets de nanotechnologie. Un des défis technologiques majeurs demeure l'assemblage de circuits intégrés suivant des architectures prédéfinies, afin d'obtenir des fonctions précises tel qu'un microprocesseur complet ou un téléphone sur puce. Par analogie, la fabrication d'une voiture demande l'assemblage d'environ dix mille éléments et celle d'un avion de ligne, dix millions, ce qui est comparable avec une puce pour téléphone mobile constituée de dix millions de composants. Du fait de la miniaturisation toujours croissante, la loi



empirique énoncée par Gordon Moore, selon laquelle la densité de transistors par unité de surface doublerait tous les 2 ans arrive actuellement vers une limite. En effet, avec l'intégration de plus en plus de transistors sur une même puce, les réseaux d'interconnexions sont devenus de plus en plus denses tout en augmentant les longueurs d'interconnexions. Cette densification des réseaux, liée à la réduction des dimensions, entraîne une amplification des effets parasites. Compte tenu des tailles désormais atteintes (largeur de piste métallique de 65 nm), des phénomènes quantiques apparaissent, ainsi que des difficultés de fabrication. La miniaturisation ne suffit plus alors à augmenter les performances des circuits intégrés. La réduction des dimensions a atteint une limite, ce qui incite à réviser les architectures mêmes d'intégration des transistors dans les circuits intégrés. Un nouveau type d'architecture en rupture avec l'approche planaire (2D), consistant en l'intégration 3D, semble être une solution prometteuse à la poursuite de la loi de Moore. En effet, elle permet d'augmenter les performances des circuits en évitant la poursuite de la miniaturisation des composants.<sup>1</sup>

L'intégration tridimensionnelle consiste à empiler différents composants (provenant de plaques ou de puces différentes) puis à les interconnecter verticalement à l'aide de vias remplis de métal conducteur et ressemblant du point de vue de la forme à des puits. Dans le cas où les vias traversent les différents étages de silicium (schéma I-1), c'est-à-dire quand ils sont assimilables à des puits



**Schéma I-1 : Les TSVs dans l'intégration 3D.**

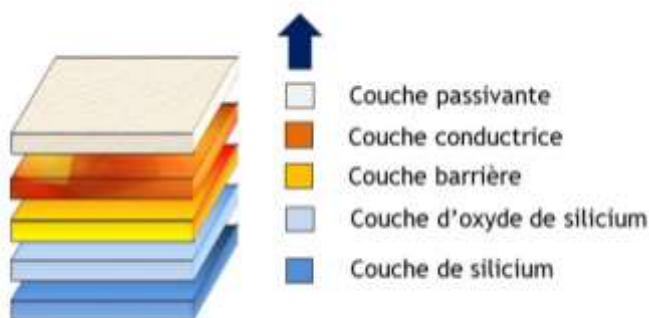
sans fond, on parle de connexion verticale TSV (de l'anglais « Through Silicon Vias »). Une des difficultés de cette technologie TSV est le bon remplissage des vias afin d'assurer la qualité de la connexion électrique.

Dans les procédés de métallisation des interconnexions 3D tel que des vias, des TSV, ou encore des tranchées, le choix du métal revêt une importance capitale du point de vue de la résistance électrique des interconnexions internes des circuits. A partir des années 90, le cuivre a été introduit dans les procédés de formation des pistes conductrices du fait de sa faible résistance électrique, propriété qui sera recherchée plus tard dans la métallisation des vias. En effet, les avancées technologiques ont permis d'intégrer aux procédés de dépôt de couches conductrices une étape préalable de formation d'une





couche intermédiaire entre la couche d'oxyde de silicium (silice) et la couche conductrice jouant le rôle de barrière de diffusion au cuivre (schéma I-2). Par conséquent, le cuivre est un candidat approprié, du fait de ses bonnes conductivité électrique et résistivité à l'électromigration.<sup>2</sup> L'argent serait



*Schéma I-2 : Couches fonctionnelles à l'issue du procédé de métallisation.*

également un élément de choix puisqu'il est l'élément natif qui présente la meilleure conductivité électrique. Bien qu'il soit moins sensible à l'oxydation que le cuivre, il est cependant plus onéreux, même si cette différence de coût tend à diminuer du fait du besoin mondial croissant en cuivre et de la disparition de la photographie argentique, principal moteur de l'industrie de l'argent. Le tableau I-1 recense les différentes caractéristiques physico-chimiques de ces deux éléments.

Élément	Cuivre	Argent
Numéro atomique	29	47
Masse atomique	63,546 g.mol <sup>-1</sup>	107,868 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	8,96 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	10,50 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Point de fusion	1084°C	962°C
Point d'ébullition	2562°C	2162°C
Etat d'oxydation les plus courants	0 ; +I ; +II	- I ; 0 ; + I
Conductivité électrique	59,6.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>	63,0.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	401 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	429 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Structure cristalline	cubique à faces centrées	cubique à faces centrées

*Tableau I-1 : Caractéristiques du cuivre et de l'argent métallique pur.*

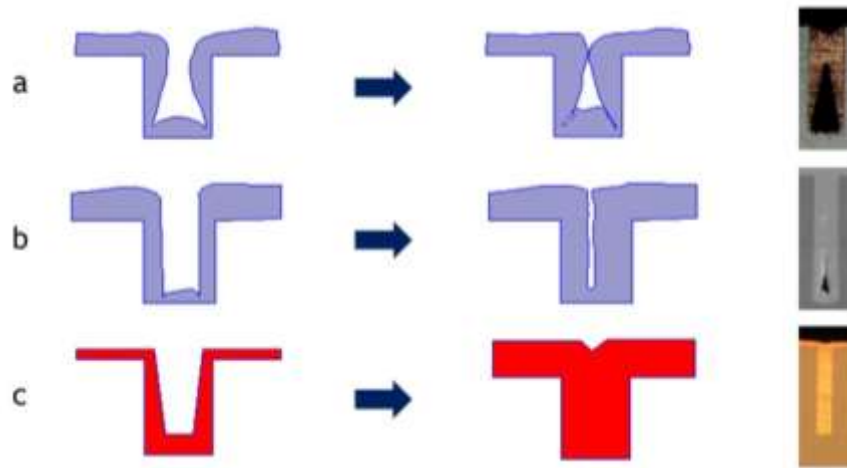
Dans l'optique de métallisation des vias, nous venons de voir que l'élément métallique le plus adéquat était le cuivre, il nous faut désormais le déposer sur un wafer de silicium et pour cela, plusieurs techniques de dépôt en couche mince sont actuellement employées.<sup>3</sup>



## I- Techniques utilisées en industrie pour le dépôt de cuivre sur wafer de silicium

En ce qui concerne les procédés de métallisation des vias, dont le diamètre varie respectivement entre 1 et 250  $\mu\text{m}$  et dont la profondeur peut aller jusqu'à 360  $\mu\text{m}$ ,<sup>4</sup> les méthodes couramment utilisées en industrie sont les dépôts physiques et chimiques en phase vapeur (PVD, « Physical Vapor Deposition » et CVD, « Chemical Vapor Deposition »), ainsi que l'électrolyse. Généralement, le dépôt de cuivre se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, un mince film de cuivre, de quelques nanomètres d'épaisseur, est déposé : il constitue la couche d'accroche de cuivre appelée « seed layer ». En industrie microélectronique, la technique de choix pour effectuer cette métallisation est la PVD, la CVD du cuivre étant une technique en développement pour la formation d'une seed layer de cuivre dans les vias. Dans un second temps, le remplissage des vias proprement dit est effectué par dépôt électrolytique de cuivre. L'électrochimie est une technique ancienne qui est adaptée au remplissage des vias par l'ajout d'additifs au bain électrochimique de cuivre afin de minimiser l'apparition de défauts au cours de la croissance du cuivre dans des structures d'interconnexions.

Afin d'assurer le bon remplissage des vias au cours de l'étape de remplissage, il est nécessaire que la couche d'accroche de cuivre réponde à plusieurs critères. En effet, la seed layer de cuivre doit être adhérente et continue sur les parois et jusqu'au fond des vias afin de garantir la bonne continuité électrique pour le bon déroulement de l'étape de remplissage par électrochimie. Il est également nécessaire que la seed layer de cuivre soit compatible avec le procédé électrolytique, notamment en ce qui concerne la résistance à l'acidité du bain électrolytique (présence d'acide sulfurique) et la conductivité électrique. La conformité du dépôt est également très importante. Il est en effet nécessaire que le taux de recouvrement (rapport entre l'épaisseur du dépôt en fond de via et l'épaisseur du dépôt au niveau de l'ouverture du via) soit de l'ordre de 100%. Le respect de ces critères peut permettre de minimiser les défauts de remplissage au cours de l'étape d'électrolyse.



*Schéma I-3 : Dépôt électrolytique de cuivre dans des vias : (a) « void » ; (b) « seam » ; (c) « super-conformal ».*

Il existe deux types de défauts possibles, liés au remplissage des vias par électrochimie :

- Le « void » : il se produit lorsque le dépôt s'effectue plus rapidement en surface qu'au fond du via, et conduit à un dépôt non uniforme. Il a pour conséquence d'obstruer l'ouverture, laissant une cavité (« void ») au sein des vias.
- Le « seam » : Il se produit lorsque le dépôt se fait de manière conforme (même vitesse de croissance sur toutes les parois). Il a pour conséquence de laisser un volume cylindrique de petite section vide au cœur des vias.

Lorsque la croissance du dépôt de cuivre est plus rapide au fond du via que celle ayant lieu sur les parois et au niveau de l'ouverture, alors le dépôt obtenu est « super-conformal », le remplissage se fait sans défaut. C'est le cas du remplissage idéal qui se déroule du bas vers le haut (« bottom-up ») et est appelé « super-filling ».

D'autres méthodes de dépôts peuvent apporter des solutions à ces problèmes technologiques. C'est notamment le cas de l'ALD (« Atomic layer Deposition »), ou encore de la méthode dite « electroless ».

Les différentes méthodes de dépôts citées jusqu'à présent peuvent être classées en deux catégories, les méthodes physiques et les méthodes chimiques, reposant sur deux principes différents que nous allons à présent décrire.<sup>5</sup>



## I.1- Méthodes physiques

Ces méthodes reposent sur la production d'une vapeur du métal à déposer dans une enceinte sous vide contenant le matériau à métalliser. La source métallique utilisée est une cible de métal pur. Le but est de donner aux atomes et aux agrégats une énergie cinétique suffisante pour que ces derniers viennent recouvrir le substrat à métalliser. Contrairement aux méthodes chimiques, que nous aborderons plus tard, il n'y a pas de réactions chimiques mises en jeu au cours de ces procédés, seuls des changements d'états de la matière interviennent. En jouant sur la puissance et la durée de vaporisation, il est possible de déposer des films minces uniformes d'épaisseur contrôlable.

Les techniques PVD sont des méthodes simples, robustes et utilisées depuis très longtemps par l'industrie microélectronique puisqu'elles conduisent à l'obtention de dépôts de haute pureté pour de nombreux matériaux tels que l'aluminium, le titane, le chrome et le tantale et sont facilement contrôlables. Cependant, le coût de l'appareillage, des cibles, ainsi que la perte en métal à chaque utilisation en font des techniques fortement onéreuses. En effet, les dépôts réalisés suivant ces techniques, sont non sélectifs et recouvrent toutes les surfaces en regard des cibles, aussi bien le substrat que les parois de l'enceinte. De plus, ces techniques se sont révélées peu appropriées dans le cadre de la métallisation de vias présentant un facteur de forme (rapport entre la profondeur et le diamètre) supérieur à 10. En effet, des difficultés à déposer au fond des vias conduisent à des discontinuités de la couche métallique déposée (« void »).<sup>6</sup>

Les procédés utilisés pour le dépôt de la couche d'accroche en cuivre doivent idéalement permettre de déposer des couches métalliques fines et conformes, c'est-à-dire d'égale épaisseur en tout point du motif. Comme les méthodes physiques ne sont pas satisfaisantes dans le cadre de la métallisation d'interconnexion 3D à fort rapport d'aspect, d'autres méthodes, reposant sur un principe différent, sont utilisées : il s'agit des méthodes chimiques.

## I.2- Méthodes chimiques

La classe de procédés la plus étudiée au sein des méthodes de dépôts par voie chimique est la technique CVD et ses dérivées. Au départ, elle n'était utilisée que pour le dépôt de matériaux isolants (comme le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et la silice  $\text{SiO}_2$ ), mais



lorsque les méthodes physiques ont atteints leurs limites, elle s'est développée aussi pour le dépôt de matériaux conducteurs.<sup>7</sup> Ce développement ne s'arrête pas à la CVD, mais concerne également les nombreuses autres techniques, comme l'ALD, une méthode dérivée de la CVD, et les dépôts électroless. D'autre part, dans le cadre de dépôts de métaux, l'électrochimie comporte des inconvénients majeurs (la croissance n'a lieu que sur une surface conductrice ; cette technique est peu adaptée au dépôt de couches submicroniques et elle conduit à un mauvais contrôle de la microstructure). Elle est toutefois utilisée par l'industrie électronique lorsqu'elle ne représente que l'unique solution technologique pour répondre à des procédés de type damascène (lignes de cuivre superposées et isolées par un isolant électrique : la silice) où la localisation et le dépôt du cuivre dans des tranchées ou des vias sont indispensables.

### 1.2.a- Chemical Vapor Deposition (CVD)

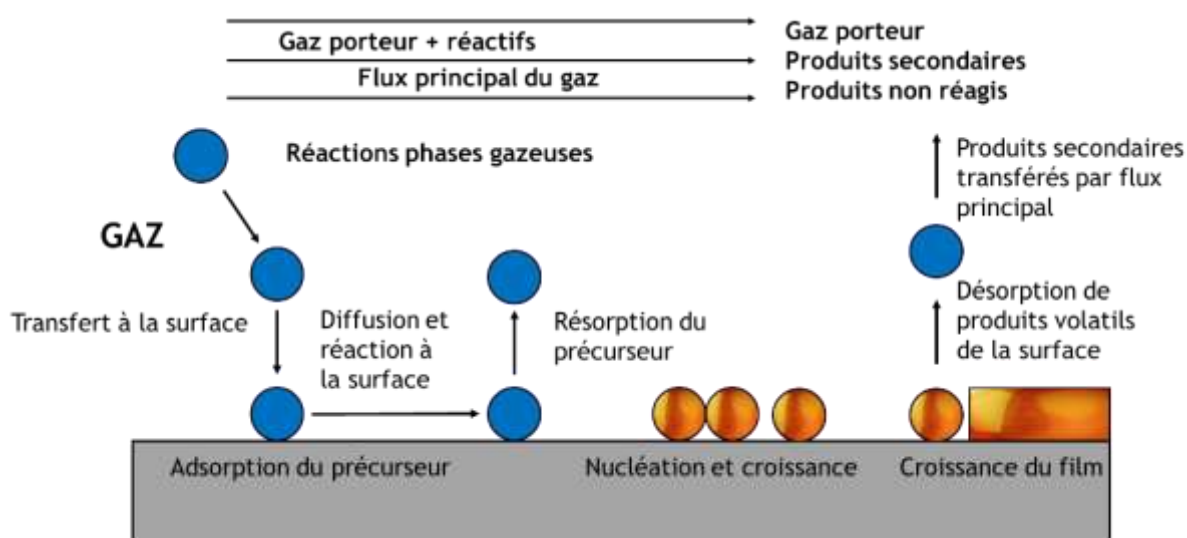
Le dépôt CVD met en jeu des réactions chimiques, où les réactifs sont décomposés en phase vapeur à des températures élevées (~une à plusieurs centaines de °C) sous vide secondaire sur la surface du substrat afin de former un film solide non volatil.<sup>8</sup> Les sources métalliques utilisées au cours de cette méthode sont des complexes métalliques ou organométalliques. Nous sommes dans un régime où l'étape limitante est la réaction chimique elle-même, et non le transport des réactifs ou des produits de réaction. Cette méthode, basée sur l'action d'un complexe métallique, est utilisée dans les procédés de la microélectronique et tend à se développer dans le cas où la nature du métal est le cuivre.<sup>9</sup> L'ALD est une variante de la CVD et utilise elle-aussi les complexes métalliques comme source métallique. Dans ce cas, la croissance est contrôlée par la surface et la construction du film désiré s'effectue monocouche par monocouche. Ces deux techniques permettent un contrôle fin et répétable sur la croissance de la couche bien que les vitesses de dépôts restent faibles.<sup>10</sup>

Dans l'industrie du semi-conducteur, la CVD est une technique de choix pour la production de silice (amorphe ou polycristalline) et de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Un procédé CVD « classique » est constitué de 5 étapes distinctes (schéma I-4) :

- 1) Un mélange prédéfini de gaz réactifs et d'un gaz vecteur est introduit à un débit contrôlé dans le réacteur.
- 2) Les gaz réactifs atteignent le substrat.
- 3) Ces gaz sont adsorbés sur le substrat.



- 4) Ils réagissent au contact du substrat et forment un film
- 5) Les produits secondaires de la réaction sont désorbés et évacués du réacteur.



*Schéma I-4 : Détail des étapes de dépôt chimique en phase vapeur d'un film.*

De nombreuses méthodes chimiques sont dérivées de la CVD. Les techniques principales ainsi que leurs caractéristiques sont énoncées dans la liste non exhaustive ci-dessous :<sup>11</sup>

- APCVD (Atmospheric Pressure) : réaction à la pression atmosphérique ;
- LPCVD (Low pressure) : réaction sous basse pression, ce qui réduit les réactions en phase vapeur et améliore la conformité ;
- AACVD (Aerosol Assisted) : les précurseurs (non volatils) sont transportés comme des aérosols ;
- DLICVD (Direct Liquid Injection) : les précurseurs liquides sont vaporisés dans une chambre d'injection ;
- PECVD (Plasma-Enhanced) : améliore les cinétiques de réaction et permet d'abaisser la température ;
- MOCVD (Metal Organic) : utilisation de complexes de coordination en tant que précurseurs
- RTCVD (Rapid thermal) : le substrat est chauffé rapidement ce qui évite les réactions en phase vapeur.

L'ensemble de ces méthodes permet de déposer des couches de matériaux de natures différentes, recensées en fonction de leurs propriétés dans le tableau suivant :



Type de la couche déposée	Nature des matériaux déposés	Exemples
Conducteurs	Métaux	Al, Cu, W
	Siliciures	MoSi <sub>2</sub> , TaSi <sub>2</sub> , TiSi <sub>2</sub> , WSi <sub>x</sub>
	Semiconducteurs dopés	Si/P, Si/B
	Transparants	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>
	Organiques	Polyacétylène, Polypyrolle
	Supraconducteurs	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> , Bi-Sr-Ca-Cu-O, Ti-Ba-Ca-Cu-O
Semiconducteurs	Simple	Si, Ge, Si/Ge
	Alliages	GaAs, InP, ZnS, CdTe, SiC
Isolants	Oxyde simple	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Oxydes mixtes	Verres (PSG, BPSG...)
	Nitrures	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Oxinitrures	Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>

**Tableau I-2 : Couches pouvant être déposées par CVD.**<sup>12</sup>

Bien que de nombreuses méthodes existent pour effectuer des dépôts, nous allons nous focaliser plus particulièrement sur la technique MOCVD, puisque celle-ci met en jeu des réactions faisant intervenir des complexes de coordination, composés étudiés au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température. Le grand intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponibles. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. De plus, l'intérêt industriel pour cette technique peut être limité par le prix des précurseurs ainsi que par leur toxicité dans un bon nombre de cas.

Dans le cadre de la MOCVD, le paramètre majeur est le choix du précurseur, soit dans notre cas, le choix du complexe de cuivre. Ce complexe de coordination doit posséder certaines propriétés qui en feront un précurseur apte au dépôt. En effet, il est nécessaire qu'il présente les caractéristiques suivantes : il doit être volatil à basse température, avoir une réactivité auto-limitante à la surface d'un substrat, être facile à synthétiser, permettre la formation d'un film de grande pureté, et si possible être non toxique.<sup>13</sup>

Lors du développement des techniques chimiques adaptées au dépôt de cuivre,<sup>14</sup> de nombreux précurseurs de cuivre ont été étudiés, dont les premiers furent des complexes de cuivre (II), comme le Cu(hfac)<sub>2</sub> (le terme hfac signifiant 1,1,1,5,5,5 hexafluoroacétylacétonate) qui est solide à température ambiante et présente une faible



tension de vapeur. Deux composés de cuivre dérivés du précurseur  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  ont été brevetés par P. Doppelt dans les années 90 puis 2000. Il s'agit des complexes de cuivre  $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{VTMS})]$ ,<sup>15,16</sup> VTMS signifiant vinyltriméthylsilane et  $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{MHY})]$ , MHY signifiant 2-méthyl-1-hexen-3-yne, commercialisés tous les deux sous les noms respectifs de Cupraselect®<sup>17</sup> et de Gigacopper®<sup>18</sup>. L'étude de ces composés a été poursuivie par d'autres auteurs dans le but d'améliorer la qualité du dépôt de cuivre et de l'adapter à des surfaces autre que le nitrure de titane.<sup>19,20,21</sup> Cependant, le ligand « hfac » présente un inconvénient majeur puisque ce dernier est responsable de l'inclusion de composés fluorés, qui crée des irrégularités dans le dépôt, pénalisant à terme l'adhérence du film de cuivre sur le substrat. En effet, la stabilité des composés du cuivre (II) imposent des conditions thermiques de réaction élevées qui s'accompagnent fréquemment de la décomposition des ligands du complexe, source de contamination du dépôt. Afin de remédier à cet inconvénient, Doppelt *et al.* ont proposé un nouveau précurseur de cuivre (I) plus fragile et sans fluor :  $[(\text{mhd})\text{Cu}(\text{BTMSA})]$ ,<sup>22</sup> mhd et BTMSA signifiant respectivement 2-méthyl-3,5-hexandionate et bis(triméthylsilyl)acétylène. Il s'avère que ce nouveau précurseur, ne comportant pas de composés fluorés, conduit à l'obtention de dépôts adhérents sur substrats Ta/TaN/SiO<sub>2</sub>/Si pour une gamme de température de 175-300°C. Bien qu'encore étudiée sur des composés ne contenant pas d'atomes d'halogènes ou d'oxygène,<sup>23,24,25,26,27,28,29</sup> la CVD du cuivre ne permet pas encore de répondre aux besoins de métallisation d'interconnexions 3D à fort rapport d'aspect. Par conséquent, d'autres techniques plus prometteuses, également basées sur la chimie organométallique, ont été envisagées.

### 1.2.b- Atomic Layer Deposition (ALD)

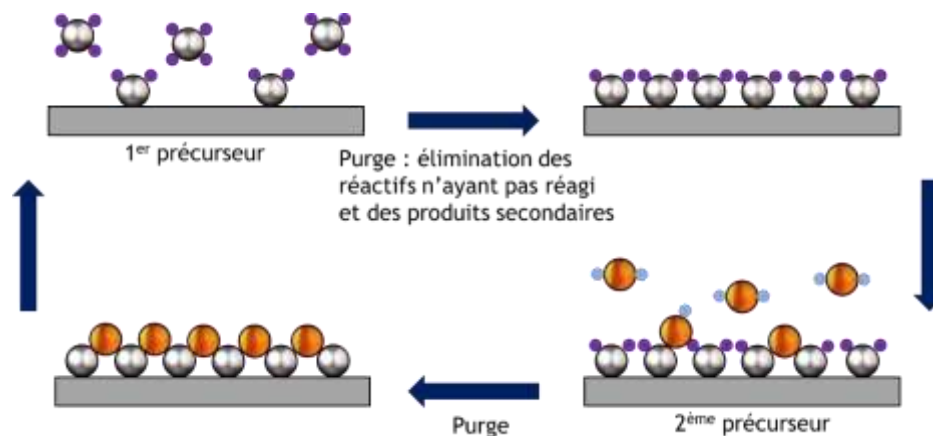
L'ALD, technique développée et introduite sous le nom d'Atomic Layer Epitaxy (ALE) dès la fin des années 1970,<sup>30</sup> est depuis une quinzaine d'années une technique très en vue pour le dépôt de couches minces dans des structures complexes. Le développement de l'ALD trouve son origine dans le cadre de la recherche d'une méthode permettant d'effectuer des dépôts de couches minces électroluminescentes pour les écrans plats. Bien que la technique fût peu utilisée pour d'autres applications, la nécessité de déposer des films minces en microélectronique a suscité un grand intérêt de recherche pour cette méthode. En effet, cette technique est encore aujourd'hui considérée comme étant la méthode ayant le plus de potentiel pour produire des films conformes et très minces avec un très bon contrôle de l'épaisseur (possible jusqu'au niveau atomique) et de la





composition.<sup>31,32</sup> La chimie, et en particulier la sélection de précurseurs appropriés, est le point clé de l'ALD.

Cette technique est très proche de la CVD, dans le sens où il s'agit d'un dépôt chimique en phase vapeur réalisé sous vide secondaire à des températures de l'ordre de 200-500 °C dans le cas du cuivre.<sup>33,34</sup> La différence réside dans le fait que le processus de réaction est décomposé en 4 étapes, au cours desquelles les réactifs sont introduits alternativement par des cycles successifs, comme le montre le schéma I-5.

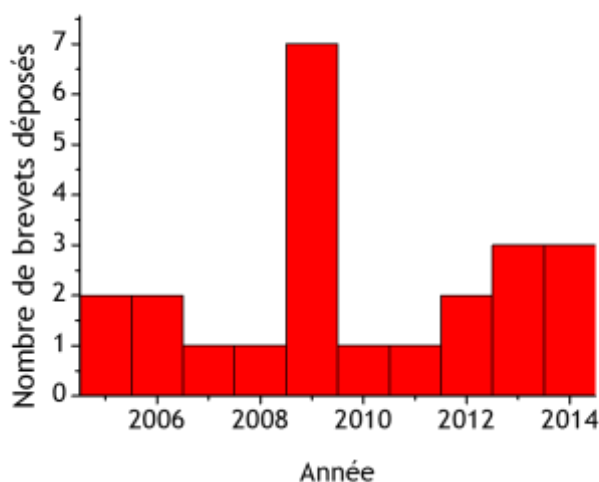


*Schéma I-5 : Détail des quatre étapes d'un procédé ALD.*

Deux aspects sont particulièrement importants dans la technique ALD. Les deux réactions de dépôts doivent être à la fois complémentaires et autolimitantes. La complémentarité se traduit par le fait que chacune des deux réactions prépare la surface pour l'autre, ceci afin que le cycle de dépôt puisse être répété. De plus, le procédé est autolimitant, c'est-à-dire que la quantité de matière déposée est la même à chaque cycle, caractéristique nécessaire afin d'avoir un excellent contrôle sur l'épaisseur et une uniformité sur tout l'échantillon. D'autre part, cette technique permet d'effectuer des dépôts conformes sur les substrats avec des facteurs de forme importants. Des procédés ALD ont été développés pour de nombreux oxydes, sulfures, nitrures et fluorures métalliques.<sup>35</sup> En revanche, en ce qui concerne les métaux purs, seuls le tungstène,<sup>36,37</sup> le ruthénium,<sup>38</sup> le cuivre<sup>39,40</sup> et le platine<sup>41</sup> peuvent être pour l'instant déposés à partir de précurseurs de coordination avec des réactions complémentaires et autolimitantes. R. Gordon *et al* ont effectué d'importants travaux sur le dépôt de différents métaux et d'oxydes par ALD.<sup>42</sup> En ce qui concerne les métaux, ces auteurs ont développé une nouvelle famille de précurseurs, les complexes amidinate (cuivre, cobalt, fer, nickel, argent, manganèse).<sup>43</sup> Ces précurseurs ont tous été utilisés pour des dépôts ALD.<sup>44</sup> Ainsi l'amidinate de cuivre permet d'effectuer des dépôts homogènes de cuivre sur différents

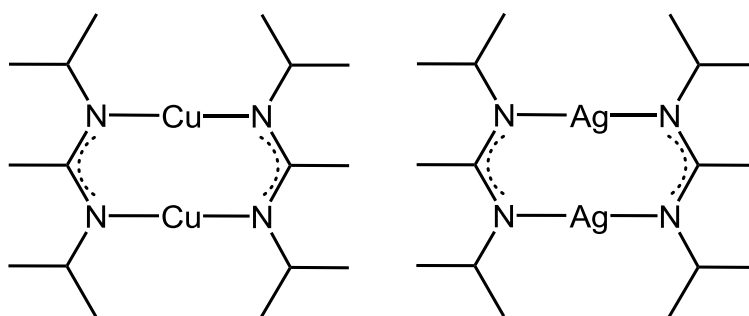


types de substrat.<sup>45,31</sup> Des brevets sur l'utilisation de la famille de complexes amidinate pour des dépôts ALD et CVD ne cessent d'être déposés depuis 2005 (figure I-1).<sup>46</sup>



**Figure I-1** : Nombre de brevets déposés par an sur l'utilisation de complexes amidinate pour des dépôts en ALD et CVD.

Dans le cas de l'amidinate de cuivre, une étape préalable d'hydroxylation de la plaquette de silicium est nécessaire. Le précurseur est ensuite ajouté, et est chimisorbé sur la surface jusqu'à un total recouvrement des sites hydroxyles. Puis, une première purge est réalisée et un ajout de dihydrogène est mis en place. La réduction du cuivre (I) en cuivre (0) est alors réalisée. Après une seconde purge, l'amidinate de cuivre est de nouveau introduit dans l'enceinte pour former une nouvelle monocouche. Il est à noter que dans ce cas précis, les couches formées ne sont pas des monocouches atomiques mais des monocouches d'agrégats de quelques nanomètres d'épaisseur.



**Figure I-2** : Deux complexes isostructuraux de cuivre (CuAmd) et d'argent (AgAmd) de la famille des complexes amidinate.

Cette nouvelle famille de précurseurs amidinate possède les propriétés requises pour conduire à des dépôts de qualité. D'une part, bien que ce précurseur soit un



complexe de coordination, il ne comporte pas une grande quantité d'éléments organiques pouvant provoquer des défauts au sein de la couche déposée. D'autre part, il est facilement synthétisable. Au cours de nos travaux, nous nous sommes focalisés sur des précurseurs appartenant à cette famille des complexes amidinate.

Le principal inconvénient de l'ALD est la lenteur du dépôt et son coût. Typiquement les vitesses de dépôt sont de 60 nanomètres par heure. Ce procédé est néanmoins viable industriellement pour des dépôts de couches minces (jusqu'à 20 nm). Pour les couches plus épaisses, il est nécessaire de développer des dépôts sur des séries de pièces (procédés batch). Dans ce cas, cette vitesse de dépôt lente reste acceptable. Cette technique est d'autant plus utilisée que les circuits intégrés en microélectronique nécessitent de plus en plus de couches très minces et très bien contrôlées. Un autre inconvénient, commun à toutes les techniques chimiques, est le risque de co-dépôt de résidus organiques issus des précurseurs. Dans le cas de l'ALD, ces impuretés ne dépassent généralement pas 1% atomique.<sup>47,48</sup>

### 1.2.c- Dépôt chimique de cuivre en phase liquide

Le dépôt chimique en phase liquide est un procédé qui est souvent proposé comme une alternative aux procédés en phase vapeur. On peut distinguer deux types de dépôt. Le premier implique un mécanisme électrochimique d'oxydo-réduction. C'est le cas, par exemple, des dépôts de type électrolytique à base de solutions aqueuses de sels de cuivre tel que  $\text{CuSO}_4$  et des dépôts sans électrode (communément appelé electroless). Ces techniques sont connues depuis plusieurs décennies, en particulier pour l'électrolyse, et sont employées par les industriels. En revanche, il existe d'autres méthodes plus récentes, comme par exemple le jet d'encre, et autres dépôts de cuivre en solution nécessitant encore d'importantes recherches mais qui s'annoncent être prometteurs. Dans un souci de clarté, seul les dépôts par electroless et jet d'encre seront présentés.

#### L'electroless :

Le principe du dépôt electroless réside dans la réalisation d'une couche de métal de plusieurs microns en solution aqueuse à partir de l'ion métallique correspondant. Tous les composés sont introduits dans le milieu réactionnel, le réducteur compris, et la réaction de réduction du sel de cuivre est thermodynamiquement possible en solution, mais elle est cinétiquement très lente. Par cette lenteur cinétique, le nombre de *nuclei* de cuivre formé



en solution est donc très faible. Cependant, lorsqu'un substrat, comportant à sa surface un dépôt de métal catalytique (Cu, Pd, Sn, Pt, Ni, Au, *etc*), est introduit dans le bain, la réduction des ions cuivre (II) démarre et un dépôt peut être observé sur le substrat. Le dépôt étant autocatalytique, plusieurs microns d'une couche de métal peuvent ainsi être déposés. Dans le cadre d'un dépôt de cuivre par *electroless*, le sulfate de cuivre est généralement utilisé comme source de métal en présence de formaldéhyde qui joue le rôle de réducteur. De plus, le pH du bain est ajusté à 12 afin d'optimiser les performances du bain tout au long du dépôt au cours duquel se produisent des réactions chimiques ayant tendance à acidifier la solution.

Le principal avantage de cette méthode est que la synthèse est économique, puisqu'elle se déroule en milieu aqueux à partir d'un précurseur en général peu onéreux ( $\text{CuSO}_4$ ). Un autre point clé est que la solution usagée est également recyclable. Cette méthode permet aussi de réaliser plusieurs plaquettes en même temps (procédé « batch »). Etant donné le caractère catalytique de la réaction, il est aussi tout à fait possible d'envisager un dépôt localisé sur certaines parties du substrat.

Son inconvénient majeur réside en la présence, à la surface de l'échantillon à métalliser, d'un catalyseur, même si dans ce cas, et contrairement à l'électrolyse, il n'est pas nécessaire d'avoir une couche conductrice.<sup>49,50</sup>

### **Le jet d'encre :**

Le mécanisme de dépôt d'une goutte sur un substrat dans le but de réaliser une impression a pour la première fois été décrit par Elmquist (Société Siemens) dès 1951.<sup>51</sup> Dès lors, le dépôt par jet d'encre va trouver son essor puisque cette technique a beaucoup été développée dans les années 1970 et 1980.<sup>52</sup>

Les qualités nécessaires à une encre pour l'impression sur papier ne sont pas les mêmes que celles pour une encre destinée à la microélectronique. De plus, les dimensions du dépôt doivent être maîtrisées à une échelle beaucoup plus petite que celle utilisée pour l'impression quotidienne. En effet, les lignes obtenues doivent être continues afin de garder les propriétés électroniques souhaitées. Des travaux ont été effectués dans ce sens en ce qui concerne l'or et l'argent.<sup>53,54</sup> Ces métaux peuvent être déposés de manière uniforme pour former des pistes conductrices dont la précision sur la largeur est



légèrement supérieure au micron. La réalisation de ces dernières consiste à effectuer un dépôt de nanoparticules, auxquelles sont appliquées un recuit permettant de les faire fondre et d'éliminer les espèces organiques de stabilisation des encres. Dans le cas du cuivre, un dépôt de nanoparticules d'un métal catalytique peut être effectué suivi d'un dépôt de cuivre par électroless, permettant ainsi d'obtenir une couche métallique et structurée. La structuration est ainsi apportée directement au cours du dépôt et ne nécessite pas d'étapes ultérieures. Des nanoparticules de cuivre de taille moyenne 50 nm stabilisées par un polyol peuvent cependant être déposées directement sur un substrat.<sup>55,56</sup> Après un traitement thermique à 325°C, des lignes conductrices de 50 microns de large sont alors obtenues mais présentant une conductivité 10 fois inférieure à celle du cuivre massif.

## II- Rôle et nécessité d'une couche barrière de diffusion

Toutes les techniques décrites précédemment permettent d'avoir des dépôts métalliques uniformes et continus de cuivre sur des substrats silicium ou silice/silicium. Cependant, le cuivre est un métal qui diffuse très bien dans le silicium et la silice<sup>57,58,59</sup> et peut conduire respectivement à la formation de siliciures de cuivre  $Cu_3Si$  ou de silicates de cuivre  $CuSi_xO_y$  si la diffusion est trop massive.<sup>60,61</sup> Dans ce cas, les couches conductrices qui constituent les parties actives des circuits sont détruites. Il est donc d'une importance capitale de se préoccuper du confinement du cuivre dans les structures d'interconnexions par la mise en œuvre d'une couche intermédiaire (schéma I-2), située entre la silice et la couche de cuivre afin d'empêcher la diffusion de ce dernier dans la silice. Cette couche intermédiaire est appelée couche barrière de diffusion. Son efficacité va dépendre de sa composition et de sa microstructure qui doivent être parfaitement contrôlées. Enfin, elle doit être la plus fine possible afin de limiter son impact sur la résistance électrique totale de la ligne conductrice, puisque les matériaux barrières sont considérablement plus résistifs que le cuivre. Nous allons maintenant aborder le rôle et la nécessité des couches barrière de diffusion.

Pour réaliser une piste de cuivre sur un oxyde de silicium, on utilise industriellement deux couches préalables qui permettent, l'une, d'assurer l'adhérence, l'autre, de faire barrière afin d'éviter la diffusion du cuivre dans le substrat. Ainsi, actuellement, pour réaliser l'intégration d'une piste de cuivre dans un isolant, six étapes sont nécessaires :



- (1) dépôt d'un agent d'adhérence
- (2) dépôt d'une couche barrière de diffusion
- (3) dépôt de cuivre
- (4) polissage chimique et/ou mécanique du cuivre
- (5) passivation du cuivre en surface
- (6) dépôt d'une seconde couche de diélectrique.<sup>62</sup>

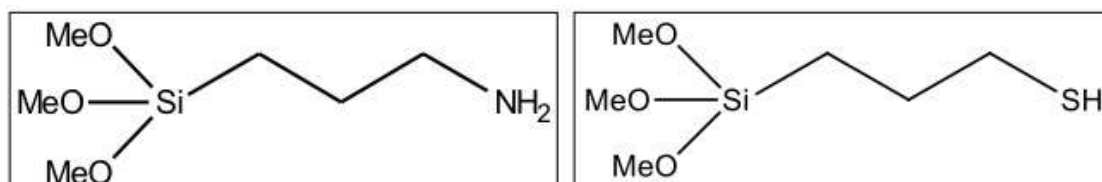
Il existe deux types de couches jouant le rôle de barrière de diffusion, celles de nature organique et celles de nature inorganique.

## II.1- Couches barrières de diffusion de différentes natures

### II.1.a- Couches barrières de diffusion organiques

Les couches barrières d'origine organique résultent d'une nouvelle approche envisagée au cours de la dernière décennie afin de permettre l'adhérence du cuivre sur la silice. Ces nouvelles méthodes élaborent dans une première étape une modification chimique du substrat afin de préparer la surface à recevoir du cuivre.

L'une de ces méthodes consiste à greffer des composés de type siloxanes à la surface du substrat.<sup>63</sup> Ces molécules servent de lien chimique entre le dépôt métallique et le substrat et assureront l'adhérence du cuivre. Les siloxanes généralement déposés sont l'AminoPropylTriMéthoxySilane (APTMS) et le MercaptoPropylTriMéthoxySilane (MPTMS), et sont présentés dans la figure I-3.



**Figure I-3** : Formule semi-développée de l'APTMS et du MPTMS.

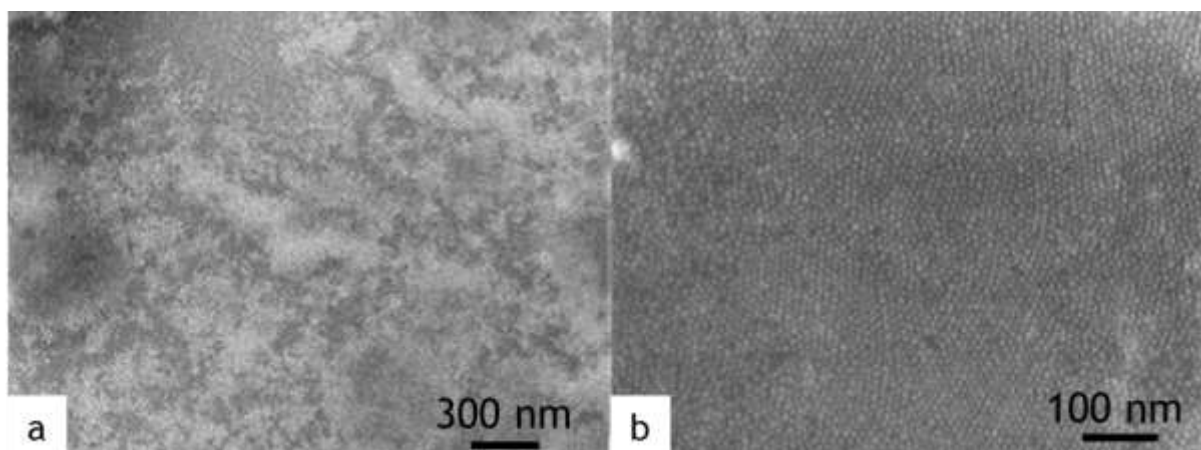
Ces molécules bifonctionnelles sont greffées sur la silice par condensation du groupement méthoxy sur des groupements hydroxyles de surface. Le cuivre, quant à lui, peut établir des liaisons covalentes fortes avec l'azote ou le soufre. Des études ont été menées par Ramanath *et al.* sur le dépôt de cuivre par pulvérisation cathodique sur des



siloxanes de type MPTMS.<sup>64</sup> La propriété adhérence du film déposé en a été grandement améliorée. De plus, Koumoto *et al.* montrent que l'adhérence du cuivre peut être obtenue sur des siloxanes en effectuant un traitement de substrat au préalable.<sup>65,66</sup> Pour cela, un dépôt d'APTMS (ou MPTMS) est effectué sur le substrat qui est ensuite exposé aux rayons UV à travers un photomasque. Les zones exposées se retrouvent ainsi porteuses de terminaisons -OH. Une fois le substrat fonctionnalisé, il est ensuite trempé dans un bain électroless où des particules se forment et viennent se déposer sur les fonctions -NH<sub>2</sub> (ou -SH) des siloxanes. Aucun dépôt de cuivre n'est observé sur les terminaisons -OH.

Bao *et al.* ont effectué des dépôts sur des substrats fonctionnalisés par des siloxanes de type MPTMS et PTMS (PropylTriMéthoxySilane).<sup>67</sup> Certaines zones du substrat sont exposées à une lampe UV afin d'effectuer une structuration par gravure. Un dépôt de cuivre est ensuite effectué par CVD en utilisant le précurseur Cu(hfac)<sub>2</sub>. Le dépôt est effectué sous flux d'H<sub>2</sub>, à 340 °C pour les substrats modifiés par MPTMS et 380 °C pour ceux modifiés par PTMS. Dans le cas du MPTMS, les zones qui ont été irradiées ne présentent aucun dépôt car le cuivre se dépose préférentiellement sur les espèces soufrées. Dans le cas du PTMS, le cuivre se dépose préférentiellement dans les zones qui ont été exposées aux rayons UV. En effet, dans ce cas-ci, le cuivre formera plus facilement des liaisons avec les atomes d'oxygène présents en surface qu'avec la chaîne alkyle du siloxane.

Récemment, C. Barrière *et al.* ont étudié le dépôt de nanoparticules de cuivre sur des substrats fonctionnalisés par différents siloxanes (APTMS, APTES, MPTMS...). Les solutions de nanoparticules ont été déposées selon trois méthodes : dépôt goutte, par immersion ou par enduction centrifuge. Les dépôts présentent localement une organisation des nanoparticules de cuivre (de diamètre 8,4 ± 0,9 nm) sur le substrat comme nous pouvons le voir sur la figure I-4 (b), où le dépôt goutte est réalisé sous atmosphère contrôlée. Néanmoins, ces dépôts ne sont pas suffisamment adhérents et ne résistent pas au bain électroless. Ils ne permettent donc pas de faire croître une couche plus épaisse de cuivre.

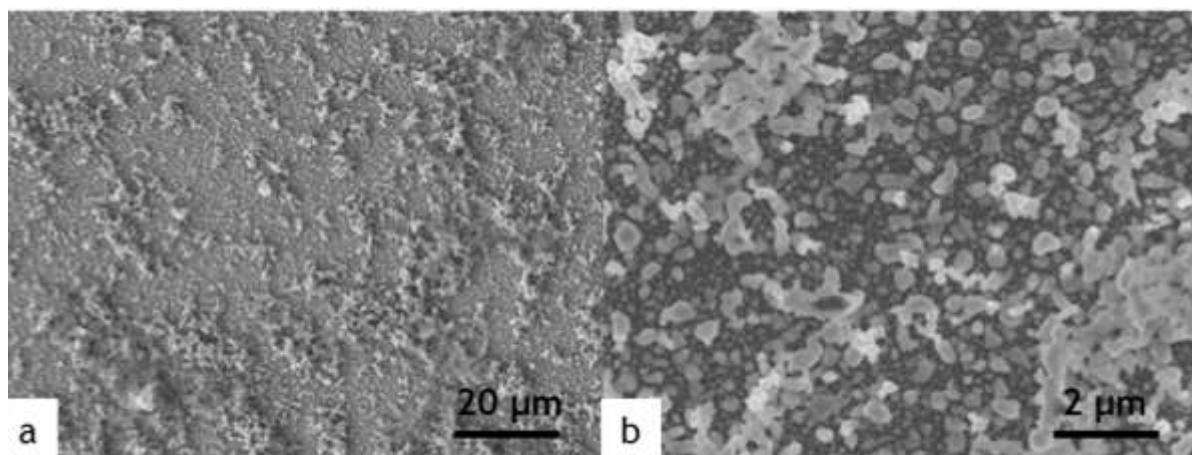


**Figure I-4** : Observations SEM de NPs Cu déposées par goutte sur un substrat fonctionnalisé par l'APTES après un recuit à 100°C sous atmosphère réductrice dihydrogène/argon (1/9) : (a) x 50 000 et (b) x 150 000.

L'objectif que nous nous sommes fixé est de développer une méthode par voie chimique de dépôt d'une couche conductrice de cuivre, en s'assurant du confinement et de l'adhérence du cuivre sur un substrat de silice/silicium.

Ainsi, une méthode totalement innovante a été développée au sein de notre équipe, au cours de la thèse de C. Barrière en 2008<sup>6</sup> et les résultats ont fait l'objet d'un brevet international commun entre STMicroelectronics Tours et le CNRS. Au cours de cette nouvelle méthode réalisée en milieu liquide, un précurseur de silice, le tétraéthoxysilane (TEOS) (couramment utilisé en microélectronique pour la formation de couche de silice en tant qu'isolant électrique) est utilisé afin d'accroître la rugosité de la surface et de permettre une meilleure accroche du cuivre sur la couche de silice du substrat. Le procédé consiste à solubiliser un précurseur de cuivre (généralement le complexe *N,N'*-diisopropylacétamidinate de cuivre, également appelé amidinate de cuivre, et noté CuAmd) dans le TEOS et de chauffer la solution à 110°C sous atmosphère réductrice (3 bars d'H<sub>2</sub>) en présence d'un substrat SiO<sub>2</sub>/Si à recouvrir. Le dépôt de cuivre ainsi obtenu présente une bonne adhérence après recuit sous air puis sous atmosphère réductrice (Ar/H<sub>2</sub> : 9/1). Les conditions de ce dépôt sont très douces comparées aux méthodes en phase vapeur. De plus, ce dépôt ne nécessite pas d'étapes intermédiaires de vide que la PVD ou la CVD demandent et permet, en une étape, la formation d'un film mince de cuivre servant de support catalytique pour la croissance d'une couche épaisse de cuivre obtenue par voie electroless (figure I-5).





**Figure I-5** : Photos SEM d'un dépôt Cu/TEOS effectué par C. Barrière après recuit sous air et sous atmosphère réductrice. (a) x 1 000 et (b) x 10 000.<sup>6</sup>

Il a également été montré que ces types de dépôt sont réalisables sur des substrats comportant des tranchées ayant un rapport profondeur/largeur d'ouverture de 40. Le dépôt est ainsi présent en fond de tranchées et le rapport entre l'épaisseur de la couche en haut et en bas de la tranchée est inférieur à 0,5, ce qui indique un pouvoir de couverture important pour des structures à fort rapport d'aspect.

### II.1.b- Couches barrières de diffusion métalliques

Les couches barrières à la diffusion du cuivre jouent un rôle crucial dans la qualité des interconnexions. Elles doivent permettre de confiner efficacement le cuivre et former une bonne interface de la silice avec ce métal. De plus, les adhérences Cu/SiO<sub>2</sub> sont toujours plus faibles que celles obtenues sur une couche d'adhérence.<sup>68,69</sup> Une structure typique est composée des empilements du type Cu/Ta/TaN/SiO<sub>2</sub>. La double couche Ta/TaN joue le rôle de couche barrière et est nécessaire pour empêcher l'interdiffusion entre les atomes de cuivre et de silicium. Comme cette couche possède une conductivité électrique faible, il est nécessaire de réduire son épaisseur au maximum, tout en conservant ces caractéristiques de couche barrière et en permettant une bonne adhérence. Les épaisseurs actuellement utilisées pour ces couches barrières sont voisines d'une dizaine de nanomètres. Pour l'adhérence, on utilise généralement des couches de TaN, TiN, WN ou des couches de métaux comme le titane ou le chrome<sup>70,71,72</sup> entre le cuivre et l'oxyde de silicium. La couche barrière doit remplir deux rôles : empêcher la diffusion du cuivre dans le silicium et permettre une bonne adhérence du cuivre sur cette couche. De nombreuses



études ont été réalisées sur ces couches barrières qui peuvent être constituées de cobalt, chrome, nickel, palladium, tantale, titane, nitrure de tantale de silicium, nitrure de titane (TiN), nitrure de silicium, nitrure de tungstène, nitrure de tungstène de silicium, ruthénium, magnésium, manganèse...<sup>73,74,75,76,77</sup>

De nombreuses études ont porté sur le dépôt d'une couche de nitrure de tantale.<sup>78,79,80</sup> La technique de « sputtering » est la plus employée industriellement pour déposer des couches de tantale, mais les dépôts par voie chimique en phase vapeur ont une meilleure conformité. Cependant, il n'existe pas encore de solution satisfaisante en CVD pour le dépôt de matériaux à base de tantale. De plus en plus d'études se portent également sur le dépôt de cuivre par CVD et ALD sur des substrats présentant une couche de TiN formée par « sputtering ». Ce dernier s'est révélé, lui aussi, un matériau efficace comme barrière de diffusion et est largement utilisé dans l'industrie microélectronique.<sup>81,82,83,84,85,86,87,88,89</sup>

Afin de limiter les effets de diffusions du cuivre, une nouvelle stratégie, largement étudiée, consiste à doper le cuivre avec un second élément métallique, qui a pour rôle de bloquer les chemins de diffusion du cuivre vers le substrat. En effet, lors du traitement thermique employé pour la fabrication de la ligne conductrice, l'élément dopant va démixer du cuivre et ségréger aux interfaces et aux joints de grains. Cette approche a été généralisée par Barmak *et al.* qui ont balayé un large panel d'éléments (Mg, Ti, Ta, V, Mo, Fe, Cr, Ru, In, Sn, Al, Ag, Co, Nb, B, Ir et W) et en ont étudié l'effet sur la résistivité du dépôt de cuivre.<sup>90,91,92</sup> Le second métal, ajouté au cuivre, doit en particulier être immiscible dans le cuivre et peu réactif avec ce dernier (pas de formation d'eutectique). Une quinzaine d'éléments correspondent à ces critères, parmi lesquels Pd, Al, Ag, Ti, In, Mg, Zn, Sn et Mn.

Koike *et al.* ont publié un article sur l'utilisation d'un alliage cuivre-manganèse permettant par exo-diffusion ultérieure du manganèse de former une interface entre les deux métaux.<sup>93</sup> Les dépôts de cuivre et de manganèse (environ 165 nm d'épaisseur) sont faits simultanément par co-déposition en « sputtering » d'une cible d'alliage Cu-8 % Mn sur des substrats silice/silicium. En effectuant un recuit ultérieur à 450 °C pendant 5h sous atmosphère réductrice (Ar + 3% H<sub>2</sub>), les auteurs observent une démixtion du manganèse à la fois vers la silice et vers la surface de la couche d'alliage initialement déposée. Cette démixtion entraîne, à l'issue du recuit, la formation d'une couche de 3 nm d'épaisseur de silicates de manganèse : MnSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> à l'interface entre l'alliage et la silice. Les analyses EDS effectuées ne montrent aucune diffusion du cuivre dans la silice, mettant ainsi en évidence



le rôle de barrière de diffusion au cuivre du composé  $MnSi_xO_y$ . Les auteurs ont également montré qu'il est possible de former, après traitement thermique (450 °C pendant 30 minutes sous Ar/3 %  $H_2$ ), une couche inférieure à 1 nm de silicate de manganèse  $MnSiO_3$  à l'interface dépôt/substrat.<sup>94</sup> Ce silicate de manganèse a une double fonctionnalité, il vient renforcer l'adhérence de l'interface entre le cuivre et la silice et joue également un rôle efficace dans la prévention de la diffusion du cuivre dans le substrat.

Nous venons de voir que de nombreux matériaux tels que le nitrure de tantale, le nitrure de titane ou encore le silicate de manganèse, sont de plus en plus étudié du fait de leurs propriétés particulières et de leur rôle de barrière de diffusion au cuivre. Comme au cours de nos travaux, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au silicate de manganèse et nous allons aborder les différentes techniques conduisant à sa formation en tant que barrière de diffusion.

## II.2- Couches barrières de silicate de manganèse

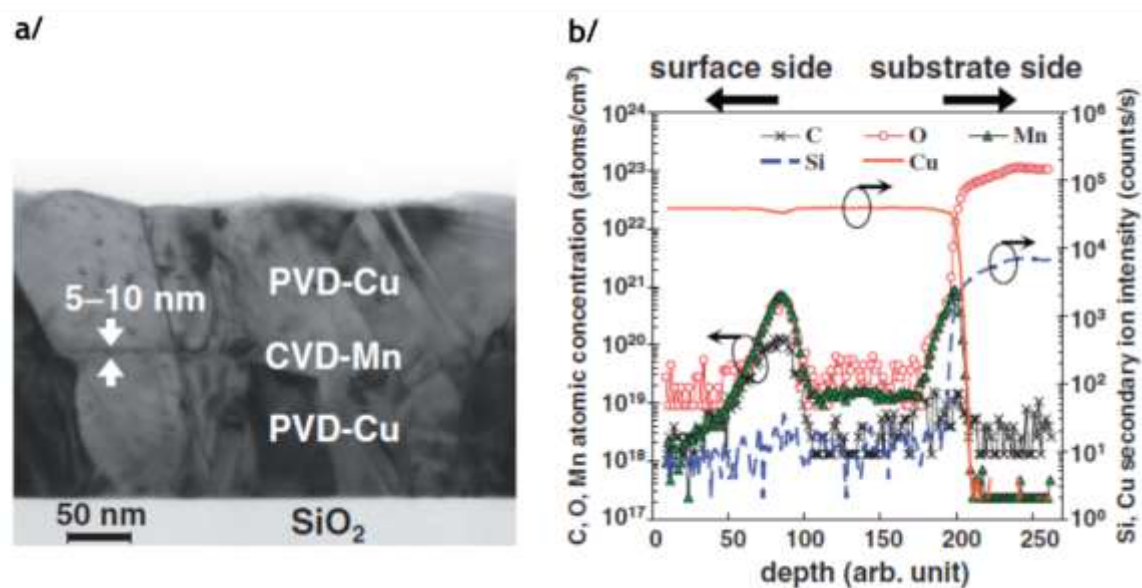
Gordon *et al.* ont récemment effectué d'importants travaux sur la formation des couches barrières à base de manganèse.<sup>95,96</sup> Les auteurs déposent par CVD du manganèse à partir du précurseur bis(*N,N'*-diisopropylpentylamidinato)manganèse (II). Afin de confirmer le dépôt du manganèse sous forme métallique, ils ont réalisé un dépôt CVD de manganèse à 200-400 °C sur un film de cuivre de 50 nm qui avait été évaporé sur un substrat  $SiO_2/Si$ . Une analyse cross-section de l'échantillon met en évidence la formation de  $MnSi_xO_y$  à l'interface entre la couche de cuivre et de silice, qui résulte d'une diffusion du métal manganèse au travers de la couche de cuivre. Les différentes analyses effectuées valident la propriété barrière de diffusion du cuivre pour la couche de silicate de manganèse. Aucune diffusion du cuivre dans la silice n'est observée lors du test de diffusion du cuivre sous contrainte thermique à 400-500 °C sous atmosphère contrôlée.

Cependant, au cours des dépôts CVD de manganèse, une question se pose quant à la nature du film déposé. En effet, un dépôt CVD de manganèse métallique est susceptible de s'oxyder lorsque l'échantillon est mis au contact de l'air. Casey *et al.* ont cherché à déterminer par analyse XPS si le rôle des atomes d'oxygènes (de l'oxyde de manganèse) était déterminant dans la formation de silicate de manganèse  $MnSi_xO_y$ , comme cela avait



été étudiée auparavant.<sup>97,98,99</sup> Pour cela, ils ont déposé par PVD, d'une part du manganèse métallique, et d'autre part, de l'oxyde de manganèse sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si. Par analyse XPS, ils ont montré qu'un film de manganèse métallique Mn(0), présentant une épaisseur de 1 nm, ne peut pas être entièrement converti en silicate de manganèse au cours d'un recuit à 500°C réalisé sous vide. Par contre, un film d'oxyde de manganèse (MnO<sub>x</sub>) de même épaisseur, peut lui, être totalement convertit en silicate de manganèse au cours d'un recuit effectué à 400°C. Il est donc possible de transformer des oxydes de manganèse MnO<sub>x</sub> déposés par PVD, CVD ou ALD sur la silice, en silicate de manganèse MnSiO<sub>3</sub> jouant le rôle de couche barrière, par l'action d'un traitement thermique réalisé avec une température d'au moins 200°C.<sup>93</sup>

En effet, lors d'un dépôt CVD à 200°C de manganèse à partir du précurseur bis(éthylcyclopentadiényl)manganèse (EtCp)<sub>2</sub>Mn dans des vias de diamètre 170 nm suivi d'un remplissage de cuivre par « sputtering », Koike *et al.* ont mis en évidence l'existence d'une ségrégation de l'oxyde de manganèse à l'interface avec la silice correspondant au silicate de manganèse formé lors d'un recuit réalisé à 400°C.<sup>100</sup>



**Figure I-6 :** (a) Image TEM de la cross-section d'un échantillon : PVD-Cu/CVD-Mn/PVD-Cu/SiO<sub>2</sub>/Si ; (b) analyse SIMS de l'échantillon.

Par ailleurs, ils ont déposé du manganèse entre deux couches de cuivre pour former le système suivant : PVD-Cu/CVD-Mn/PVD-Cu/SiO<sub>2</sub>/Si (figure I-6 (a)). Les analyses SIMS de ce système indiquent une concentration de l'élément manganèse aux niveaux de la couche d'oxyde de manganèse comprise entre les deux couches de cuivre mais également au



niveau de l'interface Cu/SiO<sub>2</sub> (figure I-6 (b)). L'élément oxygène est lui aussi présent en quantité importante au niveau de la couche d'oxyde de manganèse et de cette interface. Ce résultat indique une diffusion de l'élément manganèse à travers la première couche de cuivre au cours du recuit qui forme du silicate de manganèse avec la silice.

Ces résultats indiquent que le manganèse déposé par CVD sur une première couche de cuivre forme une solution solide Cu-Mn avec le cuivre. Les atomes de manganèse de cette solution solide migrent vers l'interface Cu/SiO<sub>2</sub> durant le procédé et conduisent à la formation de silicate de manganèse. Cette faculté que présente le manganèse à migrer à travers la couche de cuivre sous l'effet d'un traitement thermique<sup>101,102</sup> a conduit à co-déposer un alliage Cu-Mn sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si à l'issue duquel sera effectué un recuit afin de permettre, de manière concomitante, la formation de la barrière MnSiO<sub>3</sub> et la recristallisation du cuivre favorisant l'adhérence.<sup>94,103,104,105,106</sup>

Dans tous les cas exposés ci-dessus, c'est le composé MnSiO<sub>3</sub> à l'interface entre le cuivre et la silice qui bloque la diffusion du cuivre dans la silice. Ce dernier peut être formé par un traitement thermique à partir d'un dépôt d'oxyde de manganèse. Lors du recuit, le manganèse peut diffuser à travers une couche de cuivre et former le composé MnSiO<sub>3</sub> recherché à l'interface Cu/SiO<sub>2</sub>.

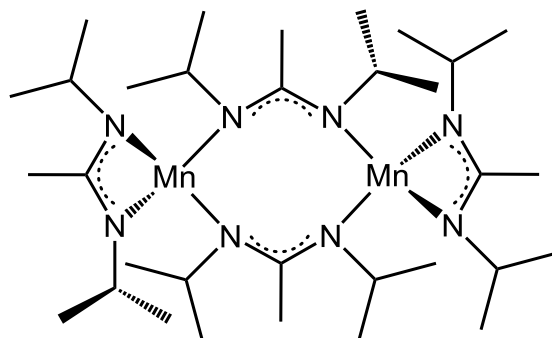
Toutes ces études sont effectuées avec des dépôts de couches obtenues par des techniques physiques ou chimiques en phase vapeur (PVD, CVD, ALD). Au cours de sa thèse effectuée au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination, Kilian Piettre *et al.* ont mis au point une méthode en voie liquide permettant la formation d'une couche barrière de silicate de manganèse.

### **II.3- Formation d'une couche barrière de silicate de manganèse en voie liquide**

La méthode de dépôt en voie liquide développée au cours de la thèse de Kilian Piettre consiste, dans un premier temps, à déposer un oxyde de manganèse à la surface de substrats SiO<sub>2</sub>/Si puis d'effectuer un traitement thermique à 450 °C sous atmosphère inerte afin de transformer l'oxyde de manganèse MnO<sub>x</sub> déposé en silicate de manganèse MnSiO<sub>3</sub>. A l'issue de ce traitement thermique permettant de créer la couche barrière de diffusion de MnSiO<sub>3</sub>, une couche de cuivre est déposée en voie liquide par OMCLD (OrganoMetallic



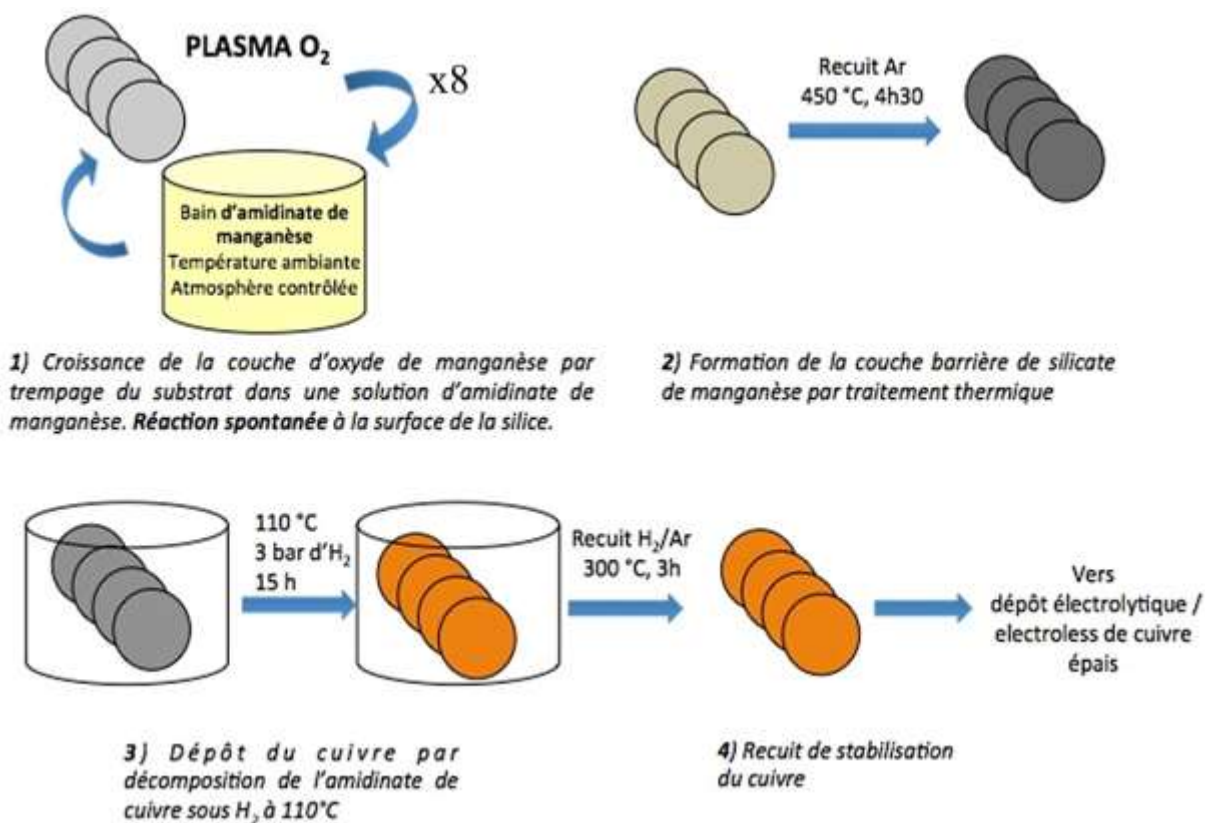
Chemical Liquid Deposition),<sup>107,108</sup> méthode développée au cours de la thèse de Clément Barrière. Ce procédé met en jeu deux complexes de coordination : un précurseur de manganèse bis(N,N'-diisopropylacetamidinate)manganèse (II), noté MnAmd<sub>2</sub> (Figure I-7), pour la formation de la barrière et un précurseur de cuivre (N,N'-diisopropylacétamidinate)cuivre (I), noté CuAmd (Figure I-2), pour la formation de la couche conductrice, ces deux précurseurs présentant tous deux le même ligand.



*Figure I-7 : Formule semi-développée du complexe MnAmd<sub>2</sub>.*

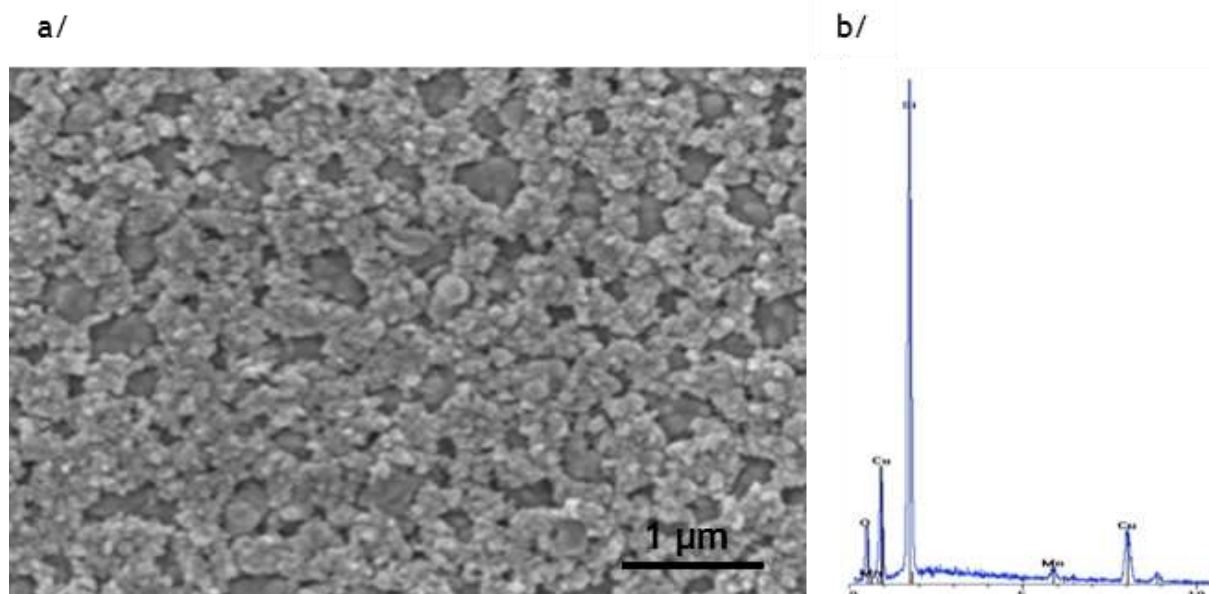
Les différentes étapes qui entrent en jeu pour ces dépôts sont représentées dans le schéma I-6 ci-dessous :

- 1) Croissance de la couche d'oxyde de manganèse à température ambiante dans une solution de MnAmd<sub>2</sub> dans le toluène. Un traitement par plasma O<sub>2</sub> rend la surface hydrophile et une réaction spontanée avec le MnAmd<sub>2</sub> se déroule à la surface. Ces étapes sont répétées 8 fois pour la croissance d'une couche suffisamment épaisse de MnO<sub>x</sub>.
- 2) Formation de la couche barrière de silicate de manganèse par un traitement thermique sous atmosphère inerte à 450°C.
- 3) Dépôt d'une seed layer de cuivre selon la méthode OMCLD par hydrogénation (P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3 bars) du CuAmd dans le toluène à une concentration de 0,08 mol.L<sup>-1</sup> à 110°C, suivi d'un recuit de stabilisation du cuivre réalisé sous atmosphère réductrice.
- 4) Transfert vers un dépôt par electroless ou électrodéposition.



**Schéma I-6 : Les différentes étapes de formation des couches barrière ( $MnSiO_3$ ) et conductrice (Cu).**

A l'issue du recuit de stabilisation du cuivre, la seed layer de cuivre ainsi déposée est adhérente par 3 fois au scotch test. Ce résultat est suffisant pour valider la propriété adhérence de la couche de cuivre selon les critères demandés par STMicroelectronics. L'observation en microscopie à balayage du dépôt de cuivre montre que les grains de cuivre recristallisés sont bien fondus les uns aux autres, laissant présager une microstructure adéquate à une bonne conductivité. L'analyse X de ce dépôt met en évidence la présence des éléments manganèse et cuivre (figure I-8).



**Figure I-8 :** (a) Observation SEM du dépôt de cuivre ; (b) analyse X de ce dépôt.

Bien que la propriété adhérence soit validée expérimentalement, il est important de caractériser la couche de silicate de manganèse formée par ce procédé. C'est pourquoi une analyse XPS couplée à une observation HRTEM-STEM de l'échantillon a été réalisée.

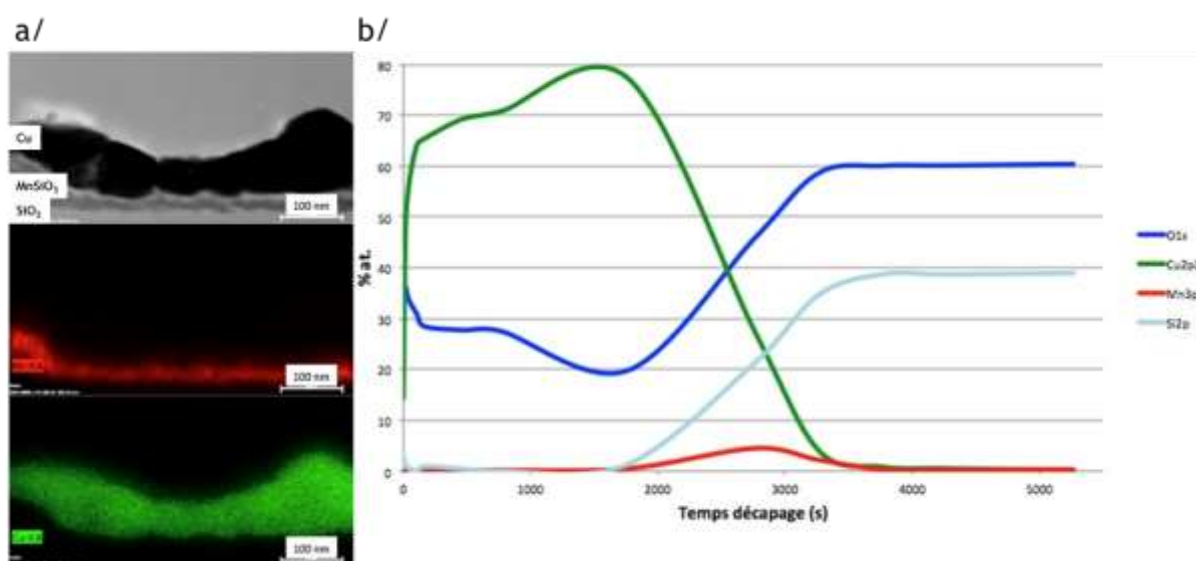
L'analyse XPS montre que les éléments cuivre et oxygène sont détectés en surface de l'échantillon tandis que les éléments silicium et manganèse ne le sont pas. Ce résultat indique la présence d'une couche de cuivre oxydée en surface. Le dépôt est ensuite analysé en profondeur par décapage de l'échantillon (figure I-9). La déplétion de la courbe de l'oxygène 1s vers 1500 s confirme la présence d'une couche de cuivre métallique sous la couche d'oxyde de cuivre de surface. Les quantités de silicium et de manganèse augmentent lorsque la quantité de cuivre diminue, vers 2 000 s. Ceci indique bien la présence d'une couche intermédiaire constituée de manganèse entre la couche de cuivre et la silice. Il n'y a pas de diffusion du cuivre dans la silice. Lorsque les quantités de silicium et d'oxygène atteignent un palier (vers 3 200 secondes), les signaux du cuivre et du manganèse ne sont plus détectés, ce qui indique la présence de la couche de silice du substrat.

En cartographiant une cross-section de ce dépôt par HRTEM-STEM, les couches distinctes de silicate de manganèse (élément manganèse en rouge) et de cuivre (en vert) ont pu être observées. Le cuivre n'a pas migré au travers de la couche de  $\text{MnSiO}_3$ , ce qui





valide la propriété barrière de diffusion apportée par l'élément manganèse déposé par cette méthode en voie liquide.



**Figure I-9 :** (a) Observation d'une cross-section de l'échantillon en HRTEM-STEM ;  
(b) Analyse XPS de l'échantillon.

Cette nouvelle méthode reposant sur des techniques de chimie douce, entièrement menée en voie liquide, permet la formation d'une couche de silicate de manganèse jouant le double rôle de couche d'adhérence et de barrière de diffusion du cuivre, ainsi que la formation d'une seed layer de cuivre. Des essais menés sur des substrats présentant des vias ont permis de confirmer que cette méthode permet un dépôt conforme dans des zones confinées (dans des vias), une conformité de l'ordre de 100% ayant été obtenue lors de la métallisation de ces derniers. Cette technique présente un intérêt particulier pour l'industrie électronique car elle permet de réaliser, à bas coût et avec peu d'énergie, ce que d'autres méthodes, plus consommatrice d'énergie et plus onéreuses, ne permettent pas. De plus, la couche barrière se forme au sein de la couche isolante de silice ce qui ne conduit pas à une réduction du volume initialement prévu pour le métal conducteur. Des recherches plus approfondies sont maintenant nécessaires pour comprendre les mécanismes de formation de la couche barrière et de la couche conductrice, afin d'optimiser les dépôts et d'étudier le remplissage des vias par électrochimie à partir de la seed layer de cuivre ainsi déposée.



## Références bibliographiques

1. Fourneaud, L., *Caractérisation et modélisation des performances hautes fréquences des réseaux d'interconnexions de circuits avancés 3D : Application à la réalisation d'imageurs de nouvelle génération* **2012**, Université de Grenoble.
2. Murarka, S. P.; Gutmann, R. J.; Kaloyeros, A. E.; Lanford, W. A., *Thin Solid Films* **1993**, 236 (1-2), 257-266.
3. Le Tiec, Y., *Chimie en microélectronique* **2013**, Lavoisier.
4. Lühn, O.; Van Hoof, C.; Ruythooren, W.; Celis, J.-P., *Microelectron. Eng.* **2008**, 85, 1947-1951.
5. Piettre, K., *Procédé de dépôt de couche barrière/d'adhésion et de cuivre dans des structures 3D pour application microélectronique* **2012**, Université de Toulouse.
6. Barrière, C., *Synthèse de nanoparticules de cuivre pour la réalisation d'interconnexions en microélectronique* **2008**, Université de Toulouse.
7. Irvén, J., *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3071-3080.
8. Tran Dinh, P., *Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or, et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique* **2007**, Université Paris Sud 11.
9. Krisyuk, V. V.; Aloui, L.; Prud'homme, N.; Sarapata, B.; Senocq, F.; Samelor, D.; Vahlas, C., *ECS Trans.* **2009**, 25, 581-586.
10. Devi, A., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 3332-3384.
11. Hidalgo, H., *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde* **2003**, Université de Limoges.
12. Le Tiec, Y., *Chimie en microélectronique* **2013**, Lavoisier.
13. Doppelt, P., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1785-1809.
14. Jones, A. C.; Rushworth, S. A.; Auld, J., *J. of Cryst. Growth* **1995**, 146, 503-510.
15. Doppelt, P.; Stelzle, M., *Microelectron. Eng.* **1997**, 33, 15-23.
16. Doppelt, P.; Baum, T. H., *Thin Solid Films* **1995**, (270), 480-482.
17. Doppelt, P., *US Patent n° 6130345* **2000**.
18. Joulaud, M.; Angekört, C.; Doppelt, P.; Mourrier, T.; Mayer, D., *Microelectron. Eng.* **2002**, 64, 107-115.
19. Cavallotti, C.; Gupta, V.; Sieber, C.; Jensen, K. F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2818-2827.
20. Cho, N.-I.; Nam, H. G.; Choi, Y.; Yang, J.-S., *Microelectron. Eng.* **2003**, 66, 415-421.
21. Jun, C.-H.; Kim, Y. T.; Baek, J.-T.; Yoo, H. J., *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14, 3214-3219.



22. Tran, P. D.; Doppelt, P., *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9066-9070.
23. Willcocks, A. M.; Pugh, T.; Hamilton, J. A.; Johnson, A. L.; Richards, S. P.; Kingsley, A. J., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5554-5565.
24. Piszczek, P.; Szymanska, I.; Bala, W.; Bartkiewicz, K.; Talik, E.; Heiman, J., *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3924-3930.
25. Krisyuk, V. V.; Aloui, L.; Prud'homme, N.; Sarapata, B.; Senocq, F.; Samelor, D.; Vahlas, C., *ECS Trans.* **2009**, *25*, 581-586.
26. Krisyuk, V.; Aloui, L.; Prud'homme, N.; Sysoev, S.; Senocq, F.; Samelor, D.; Vahlas, C., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, D26-D29.
27. Turgambaeva, A.; Prud'homme, N.; Krisyuk, V.; Vahlas, C., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 8198-8201.
28. Turgambaeva, A. E.; Prud'homme, N.; Krisyuk, V. V.; Vahlas, C., *Chem. Vap. Depos.* **2012**, *18*, 209-214.
29. Aviziotis, I. G.; Cheimarios, N.; Vahlas, C.; Boudouvis, A. G., *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *230*, 273-278.
30. Suntola, T.; Antson, J., *US Patent n° 4058430* **1975**.
31. Leskela, M.; Ritala, M., *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138-146.
32. Leskela, M.; Ritala, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5548-5554.
33. Törndahl, T.; Ottosson, M.; Carlsson, J.-O., *Thin Solid Films* **2004**, *458*, 129-136.
34. Li, Z.; Rahtu, A.; Gordon, R. G., *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C787-C794.
35. Ritala, M.; Leskela, M., *Handbook of Thin film Materials* **2001**, Vol. 1, pp. 103-159.
36. Klaus, J. W.; Ferro, S. J.; George, S. M., *Thin Solid Films* **2000**, (360), 145-153.
37. Elam, J. W.; Nelson, C. E.; Grubbs, R. K.; George, S. M., *Surf. Sci.* **2001**, *479*, 121-135.
38. Aaltonen, T.; Alén, P.; Ritala, M.; Leskela, M., *Chem. Vap. Depos.* **2003**, *9*, 45-49.
39. Li, Z.; Gordon, R., *Chem. Vap. Depos.* **2006**, *12*, 435-441.
40. Li, Z.; Barry, S.; Gordon, R., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1728-1735.
41. Aaltonen, T.; Ritala, M.; Sajavaara, T.; Keinonen, J.; Leskela, M., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1924-1928.
42. Gordon, R., *PMSE Prepr.* **2004**, (90), 726-728.
43. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Gordon, R. G., *Nat. Mater.* **2003**, (2), 749-754.
44. Gordon, R.; Lim, B., *US Patent n° 2006141155* **2006**.
45. Suntola, T.; Antson, J., *US Patent n° 4058430* **1977**.
46. Gordon, R. G.; Lehn, J.-S.; Li, H., *World Patent WO 2008002546 A1 20080103* **2008**.
47. Törndahl, T.; Ottosson, M.; Carlsson, J.-O., *Thin Solid Films* **2004**, *458*, 129-136.



48. Weber, M. J.; Mackus, A. J. M.; Verheijen, M. A.; Longo, V.; Bol, A. A.; Kessels, W. M. M., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8702-8711.
49. Zouhou, A., *Analyse du dépôt electroless de cuivre* **2002**, Institut National Polytechnique de Toulouse.
50. Benalia, S. E., *Metallisation electroless des polymeres par le cuivre : application de plasma froid dans le prétraitement des surfaces* **2006**, Université Ibn Khaldoun de Tiaret.
51. Elmqvist, R., *US Patent n° 2566443* **1951**.
52. Le, H. P., *J. Imaging Sci. Technol.* **42**, 49-62.
53. Murata, K.; Matsumoto, J.; Tezuka, A.; Matsuba, Y.; Yokoyama, H., *Microsyst. Technol.* **2005**, *12*, 2-7.
54. Nur, H.; Song, J.; Evans, J.; Edirisinghe, M., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2002**, *13*, 213-219.
55. Jeong, S.; Woo, K.; Kim, D.; Lim, S.; Kim, J. S.; Shin, H.; Xia, Y.; Moon, J., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 679-686.
56. Park, B. K.; Kim, D.; Jeong, S.; Moon, J.; Kim, J. S., *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7706-7711.
57. Istratov, A. A.; Flink, C.; Weber, E. R., *Phys. Stat. Sol. B* **2000**, *222*, 261-277.
58. Toyama, N., *Solid State Electron.* **1983**, *26*, 37.
59. Weber, E. R., *Appl. Phys. A* **1983**, *30*, 1.
60. Iijima, Y.; Wakabayashi, Y.; Itoga, T.; Hirano, K.-I., *Mater. Trans.* **1991**, *5*, 457-464.
61. Wendt, H.; Cerva, H.; Lehmann, V.; Pamler, W., *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 2402-2405.
62. Gutmann, R. J.; Chow, T. P.; Kaloyeros, A. E.; Lanford, W. A.; Muraka, S. P., *Thin Solid Films* **1995**, *262*, 177-186.
63. Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282-6304.
64. Ramanath, G.; Cui, G.; Ganesan, P. G.; Guo, X.; Ellis, A. V.; Stukowski, M.; Vijayamohanan, K.; Doppelt, P.; Lane, M., *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 383-385.
65. Zhu, P.; Masuda, Y.; Koumoto, K., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 976-981.
66. Sawada, S.; Masuda, Y.; Zhu, P.; Koumoto, K., *Langmuir* **2006**, *22*, 332-337.
67. Bao, J.-Q.; Wang, Q.; Liu, X.; Ding, L., *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 2250-2255.
68. Nagao, K.; Neaton, J.; Ashcroft, N., *Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 125403/1-125403/8.
69. Ohmi, T.; Saito, T.; Otsuki, M.; Shibata, T., *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1089-1097.
70. Furuya, A.; Hosoi, N.; Ohshita, Y., *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 5989-5992.
71. Kriese, M.; Moody, N.; Gerberich, W., *Acta Mater.* **1998**, *46*, 6623-6630.
72. Bagchi, A.; Evans, A. G., *Thin Solid Films* **1996**, *286*, 203-212.
73. Schacham-Diamand, Y. S., *J. Electron. Mater.* **2001**, *30*, 336.



74. Lee, S. Y.; Hong, S. W.; Park, J. W., *Mat. Sci. Semicond. Process* **2003**, 6, 209.
75. Kirchner, E.; Murarka, S. P.; Eisenbraun, E.; Kaloyeros, A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 318, 319.
76. Gu, H.; Fang, R.; O'Keefe, T. J.; O'Keefe, M. J.; Shih, W. S.; Snook, J. A. M.; Leedy, K. D.; Cortez, R., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, 612, D9191.
77. Zylberman, A.; Petrov, N.; Sverdlov, Y.; Diamand, Y. S., *Microelectron. Eng.* **2002**, 64, 315.
78. Tsai, M. H.; Sun, S. C.; Lee, C. P.; Chiu, H. T.; Tsdai, C. E.; Chuang, S. H.; Wu, S. C., *Thin Solid Films* **1995**, 270, 531-536.
79. Araujo, R. A.; Yoon, J.; Zhang, X.; Wang, H., *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5103-5106.
80. Kim, H.; Detavernier, C.; Van Der Straten, O.; Rossnagel, S. M.; Kellock, A. J.; Park, D. G., *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 14308.
81. Baumann, J.; Werner, T.; Ehrlich, A.; Rennau, M.; Kaufmann, C.; Gessner, T., *Microelectron. Eng.* **1997**, 37/38, 221-228.
82. Kim, S.; Choi, D.-J.; Yoon, K.-R.; Kim, K.-H.; Koh, S.-K., *Thin Solid Films* **1997**, 311, 218-224.
83. Marcadal, C.; Richard, E.; Torres, J.; Palleau, J.; Ulmer, L.; Perroud, L.; Piaguet, J.; Rolland, G., *Microelectron. Eng.* **1997**, 37/38, 197-203.
84. Rha, S.-K.; Lee, W.-J.; Lee, S.-Y.; Hwang, Y.-S.; Lee, Y.-J.; Kim, D.-I.; Kim, D.-W.; Chun, S.-S.; Park, C.-O., *Thin Solid Films* **1998**, 320, 134-140.
85. Kwak, M. Y.; Shin, D. H.; Kang, T. W.; Kim, K. N., *Thin Solid Films* **1999**, 339, 290-293.
86. Kim, Y. T.; Jun, C.-H.; Kim, D. Y., *Thin Solid Films* **1999**, 347, 214-219.
87. Kim, D.-J.; Jung, Y.-B.; Lee, M.-B.; Lee, Y.-H.; Lee, J.-H.; Lee, J.-H., *Thin Solid Films* **2000**, 372, 276-283.
88. Riedel, S.; Schulz, S. E.; Baumann, J.; Rennau, M.; Gessner, T., *Microelectron. Eng.* **2001**, 55, 213-218.
89. Magagnin, L.; Vincenzo, A.; Bain, M.; Toh, H. W.; Gamble, H. S.; Cavallotti, P. L., *Microelectron. Eng.* **2004**, 76, 131-136.
90. Barmak, K.; Lucadamo, G. A.; Cabral Jr., C.; Harper, J. M. E., *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 2204.
91. Barmak, K.; Lucadamo, G. A.; Cabral Jr., C.; Harper, J. M. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, 564, 341.
92. Barmak, K.; Gungor, A.; Cabral Jr., C.; Harper, J. M. E., *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 1605-1616.
93. Koike, J.; Wada, M., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 041911-3.
94. Otsuka, Y.; Koike, J.; Sako, H.; Ishibashi, K.; Kawasaki, N.; Chung, S. M.; Tanaka, I., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 012101-1-012101-3.
95. Gordon, R. G.; Bhandari, H.; Au, Y.; Lin, Y., *World patent WO2011050073* **2011**.



96. Gordon, R. G.; Kim, H.; Au, Y.; Wang, H.; Bhandari, H. B.; Liu, Y.; Lee, D. K.; Lin, Y., *Advanced Metallization Conference* **2008**.
97. Casey, P.; Bogan, J.; Lozano, J.; Nellist, P.; Hughes, G., *Journal of Applied Physics* **2011**, *110* (5).
98. Casey, P.; Bogan, J.; McCoy, A.; Lozano, J.; Nellist, P.; Hughes, G., *Journal of Applied Physics* **2012**, *112* (6).
99. Ablett, J.; Woicik, J.; Tokei, Z.; List, S.; Dimasi, E., *Applied Physics Letters* **2009**, *94* (4).
100. Matsumoto, K.; Neishi, K.; Itoh, H.; Sato, H.; Hosaka, S.; Koike, J., *Applied Physics Express* **2009**, *2* (3).
101. Neishi, K.; Aki, S.; Matsumoto, K.; Sato, H.; Itoh, H.; Hosaka, S.; Koike, J., *Applied Physics Letters* **2008**, *93* (3).
102. Phuong, N.; Sutou, Y.; Koike, J., *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (1), 160-164.
103. Haneda, M.; Iijima, J.; Koike, J., *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (25).
104. Koike, J.; Haneda, M.; Iijima, J.; Otsuka, Y.; Sako, H.; Neishi, K., *Journal of Applied Physics* **2007**, *102* (4).
105. Lozano, J.; Lozano-Perez, S.; Bogan, J.; Wang, Y.; Brennan, B.; Nellist, P.; Hughes, G., *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (12).
106. Koike, J.; Wada, M., *Applied Physics Letters* **2005**, *87* (4).
107. Barriere, C.; Alcaraz, G.; Margeat, O.; Fau, P.; Quoirin, J.; Anceau, C.; Chaudret, B., *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (26), 3084-3086.
108. Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Barrière, C.; Collière, V.; Anceau, C.; Quoirin, J. B.; Chaudret, B.; Fau, P., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2010**, *1249*, 1249-F03-02.







A thick dark blue vertical bar is positioned on the left side of the page. From its base, several thin, light blue lines curve upwards and outwards, creating an abstract, organic shape.

## Chapitre II

*Un complexe amidinate de manganèse à l'origine de la formation d'une couche barrière de silicate de manganèse en voie liquide (OMCLD) : Optimisation et caractérisations*





Une des étapes clés à prendre en compte dans le processus de métallisation d'interconnexions 3D par du cuivre, réside dans la création d'une première couche fonctionnelle, jouant le double rôle de couche d'adhérence et de barrière de diffusion au cuivre, afin de confiner ce dernier et d'éviter sa diffusion dans la couche isolante de silice. Nous avons vu que le silicate de manganèse  $MnSiO_3$  est un matériau efficace pour jouer ce double rôle et est, de plus, de coût moindre par rapport à d'autres matériaux comme le nitrure de tantale TaN, le nitrure de titane TiN, ... De nouvelles méthodes de dépôts de couches minces en voie liquide (OMCLD) ont été mises au point aux cours de précédentes collaborations entre notre équipe et STMicroelectronics Tours. Ces méthodes originales permettent d'une part, la création d'une couche barrière de silicate de manganèse et d'autre part, le dépôt d'une « seed layer » de cuivre dans des vias à fort rapport d'aspect. Ces méthodes se déroulant en milieu liquide, le choix du solvant et notamment sa compatibilité avec les normes REACH sont à prendre en compte. En effet, jusqu'à présent, les dépôts étaient réalisés dans le toluène, solvant qui ne remplit pas le cahier des charges pour une mise sur site industriel. La première suite apportée aux travaux de nos prédécesseurs a donc été de rechercher un solvant adéquat et répondant à une autorisation d'utilisation chez STMicroelectronics Tours. Dans cette optique, il a été montré que le procédé de dépôt de  $MnO_x$  aboutissait aux mêmes résultats qualitatifs (formation de la couche  $MnO_x$ , épaisseur, effet barrière), avec le solvant anisole qui est compatible avec les normes pour la microélectronique.

Le choix du solvant étant désormais arrêté, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de ce procédé permettant de créer une couche barrière de silicate de manganèse en voie liquide selon des conditions douces. La meilleure connaissance du mécanisme de formation de la couche barrière est une première étape qui guidera notre réflexion pour l'optimisation de la méthode. Mais avant de détailler le mécanisme et l'optimisation de ce procédé, rappelons le rôle de ses différentes étapes.

## I- Description du procédé

Ce procédé consiste à faire croître une couche d'oxyde de manganèse  $MnO_x$  en voie liquide, à la surface d'un substrat de silicium ( $SiO_2/Si$ ) présentant en surface une couche isolante de silice thermique dont l'épaisseur est de l'ordre de 1  $\mu m$ . La croissance de la couche d'oxyde de manganèse repose sur 8 répétitions d'un cycle de trempage. Typiquement, un cycle se déroule en 3 étapes (Schéma II-1).



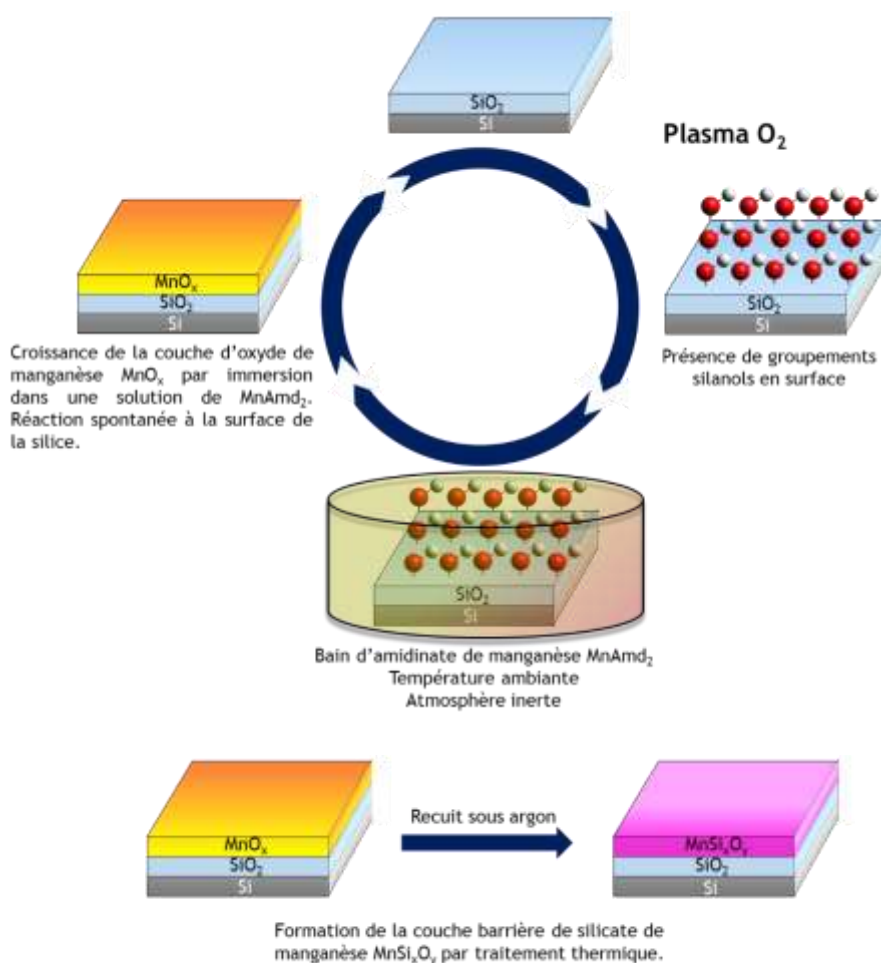
La première étape consiste à générer des groupements radicalaires  $\text{SiO}^\cdot$  en surface de la couche de silice par une exposition des wafers à un plasma de dioxygène (140 W) pendant 5 minutes. A l'issue de ce traitement plasma, les wafers sont exposés à l'air, conduisant à la formation de groupements silanols en surface, de par la présence de l'humidité de l'air environnant.

Dans une seconde étape réalisée sous atmosphère inerte à température ambiante, les wafers sont trempés dans un bain de toluène ou d'anisole contenant le précurseur de manganèse présenté dans le chapitre précédent :  $\text{MnAmd}_2$ . Ce précurseur, qui a la particularité d'être très sensible à l'eau, réagit instantanément avec les groupements silanols présents en surface, permettant ainsi de déposer l'élément manganèse sur les wafers.

Enfin, une dernière étape permet d'éliminer l'excès de complexes qui n'a pas réagi par rinçage avant que les wafers ne soient séchés avant d'être exposé à l'air. A la fin de cette étape, une couche d'oxyde de manganèse est présente à la surface des wafers. Nous sommes en présence du système suivant :  $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Ce cycle de trois étapes peut être répété autant de fois que nécessaire. Toutefois, des travaux précédents indiquent qu'un nombre de 8 trempages est suffisant pour générer l'effet barrière recherché pour la diffusion du cuivre.

Enfin, un traitement thermique final, réalisé sous atmosphère inerte assure la transformation de l'oxyde de manganèse déposé en silicate de manganèse permettant l'obtention du système :  $\text{MnSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .



*Schéma II-1 : Formation d'une couche barrière  $MnSi_xO_y$  par OMCLD.*

Nous allons désormais chercher à élucider le mécanisme de formation de la couche d'oxyde  $MnO_x$  déposée à la surface des wafers au cours du premier cycle de trempage. Pour cela, l'utilisation de la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) réalisée à l'état solide nous sera d'une aide précieuse.

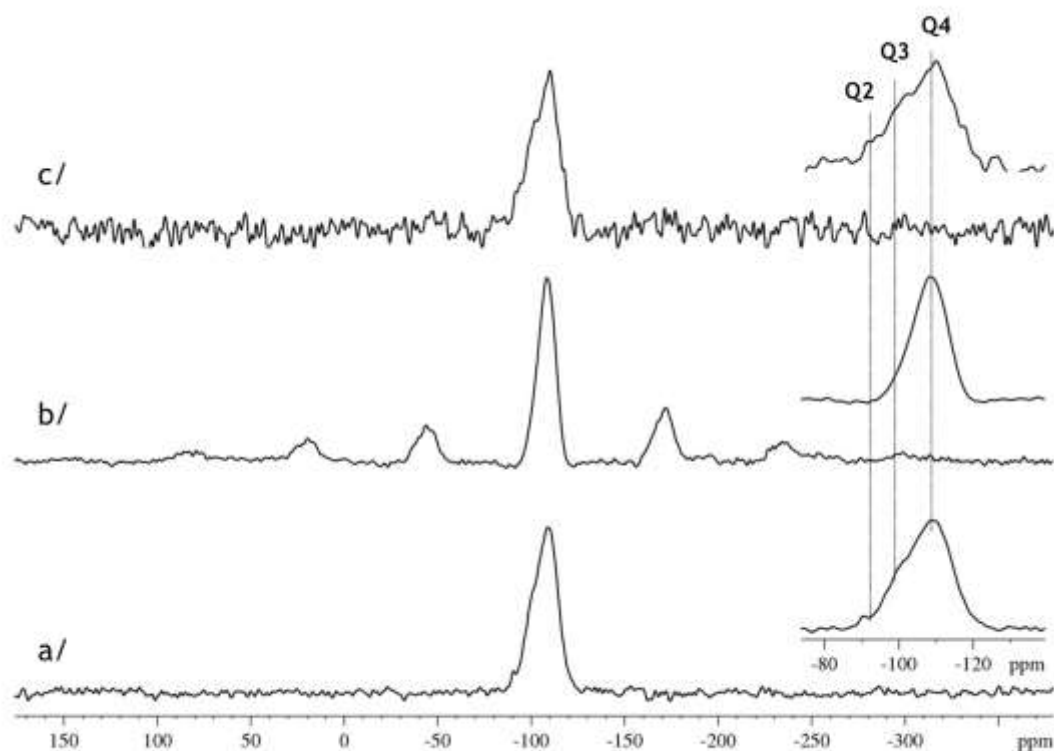
## II- Etude de l'interaction entre $SiO_2$ et $MnO_x$ par RMN du solide

Afin de reproduire les étapes réactionnelles se déroulant à la surface d'un wafer au cours du premier cycle de trempage, le procédé a été réalisé non pas sur un wafer, mais sur des nano-poudres de silice commerciale de taille moyenne 12 nm permettant d'envisager une étude en RMN du solide. Pour cela, les nanoparticules de silice ont été mises en contact, sous atmosphère inerte, avec une solution de toluène contenant de



l'amidinate de manganèse  $MnAmd_2$  et agitées pendant une heure. Après évaporation du toluène, le solide blanc résiduel est lavé 3 fois avec du pentane afin d'éliminer l'excès de précurseur  $MnAmd_2$  qui n'a pas réagi avec la silice. La mise sous air ambiant du produit en fin de réaction conduit à sa coloration instantanée de blanc en rose. Cette coloration rosée laisse suggérer la formation de silicate de manganèse  $MnSiO_3$ , composé majoritaire d'un minéral appelé rhodonite, de couleur rose.

Afin de mettre en évidence la présence de manganèse oxydé à la surface des nanoparticules de silice, des analyses  $^{29}Si$  MAS RMN ont été réalisées à l'état solide. En premier lieu, une caractérisation des nano-poudres commerciales de silice a été réalisée afin de constituer une référence (échantillon 1, figure II-1 (a)). Par la suite, des analyses de NPs  $SiO_2$  traitées suivant le procédé décrit ci-dessus (échantillon 2, figure II-1 (b)), procédé reproduisant ce qui se déroule à la surface d'un wafer, ont été menées. Enfin, des expériences RMN ont également été réalisées de la même manière sur un mélange physique (échantillon 3, figure II-1 (c)) de NPs  $SiO_2$  commerciale et d'oxyde de manganèse  $MnO_x$ , oxyde résultant de la décomposition à l'air du précurseur  $MnAmd_2$ .



**Figure II-1** : Spectres RMN MAS  $^{29}Si$  (fréquence de rotation de 5 kHz) de : (a) NPs  $SiO_2$  ; (b) NPs  $SiO_2$  traitées suivant le procédé de trempage ; (c) mélange entre les échantillons NPs  $SiO_2$  et  $MnO_x$ .



Les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de l'échantillon de référence **1** sont typiques de silices. Des chevauchements de signaux, centrés à -92, -100, -109 ppm (figure II-1 (a)) sont observés et appartiennent respectivement aux groupements Si(Q2), Si(Q3) et Si(Q4) dans la matrice de silice, où les unités Si(Q4) sont prédominantes (Qx est le site Si pour lequel x atomes d'oxygène y sont liés). Dans le cas de la silice traitée suivant le procédé de trempage **2**, les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  montrent la présence de petits pics (« sidebands ») à proximité du pic central isotrope, dont le déplacement chimique est de -109 ppm, et correspond donc à des groupements Si(Q4) (figure II-1 (b)). La disparition des signaux correspondants aux groupements Si(Q2) et Si(Q3), groupements localisés à la surface des NPs  $\text{SiO}_2$ , résulte probablement de fortes interactions de contact de Fermi (interactions magnétiques entre un électron et un noyau) dues à la présence d'espèces paramagnétiques localisés à proximité, ce qui rend ces noyaux spectralement « invisibles ».<sup>1</sup> La présence sur le spectre RMN de petits pics de rotation intenses (« sidebands ») est due à des interactions dipolaires électron-noyau et/ou à des effets de susceptibilité magnétique BMS (« Bulk Magnetic Susceptibility »).<sup>1</sup> Le champ des dipôles provoqué par les interactions dipolaires électron-noyau apparaît, même en l'absence de liaisons chimiques entre les centres magnétiques et les atomes (effets à travers l'espace). Cependant, il diminue fortement lorsque croît la distance électron-noyau. Quant à lui, le champ BMS représente un champ de démagnétisation qui apparaît dans l'échantillon et qui va affecter les déplacements chimiques sur les spectres de RMN à l'état solide.<sup>2</sup> Bien que ces couplages dipolaires et ces effets BMS dépendent des orientations relatives des molécules au sein du champ magnétique externe, ils conduisent à l'obtention des « sidebands » de rotation dans les spectres RMN MAS.<sup>1</sup> L'absence de déplacements  $^{29}\text{Si}$  isotrope paramagnétique indique que les noyaux  $^{29}\text{Si}$  observés au cours de ces expériences de RMN MAS ne font pas partie de la première sphère de coordination des centres paramagnétiques. Par conséquent, les expériences RMN menées uniquement sur les échantillons **1** et **2** ne permettent pas de mettre en évidence des interactions chimiques entre l'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_x$  et la silice.

Cependant, afin de discriminer entre les effets des interactions dipolaires électron-noyau et les effets BMS pour les noyaux  $^{29}\text{Si}$ , l'échantillon **3** a été préparé en mélangeant l'échantillon **1** (NPs  $\text{SiO}_2$ ) et 10% en masse de  $\text{MnO}_x$ . Dans ce cas, les interactions de contact de Fermi et les interactions dipolaires entre les noyaux  $^{29}\text{Si}$  et les centres paramagnétiques sont exclues dans le cadre de cet échantillon. En effet, les distances électron-noyau se retrouvent trop importantes et seuls les effets BMS devraient affecter les spectres RMN. Les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour l'échantillon **3** ne montrent pas



de « sidebands » de rotation, ce qui indique que ces dernières présentes dans les spectres de l'échantillon 2 sont dues à des interactions dipolaires électron-noyau. Cette conclusion est également soutenue par la mesure des temps de relaxation T1 pour chacun des 3 échantillons étudiés. En effet, il a été montré que les effets BMS ne modifient pas remarquablement les temps de relaxation T1 du  $^{29}\text{Si}$ ,<sup>3</sup> contrairement aux interactions de contact de Fermi et aux interactions dipolaires électron-noyau qui elles, réduisent fortement le temps de relaxation T1 des spins nucléaires. La relaxation RMN  $^{29}\text{Si}$  T1 du réseau de spins au sein des matériaux constitués de silice est un procédé multi-exponentiel et peut être résolu par une fonction exponentielle étendue :  $\exp(-(\tau/T1)^\beta)$ , où le temps résultant T1 est une valeur représentative de l'ensemble des spins.<sup>3,4</sup> L'existence d'interactions dipolaires électron-noyau fortes est confirmée par une forte réduction des temps T1 entre l'échantillon 1 de silice diamagnétique (échantillon de référence) présentant une valeur de T1 de 80 ( $\pm 5$ ) s ( $\beta = 0,75 (\pm 0,1)$ ) et l'échantillon 2 paramagnétique qui lui, présente une valeur de T1 de 1,7 ( $\pm 0,3$ ) s ( $\beta = 0,52 (\pm 0,1)$ ). Ce court temps T1 montre que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont proches de la surface de la silice.

Ces résultats de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  laissent fortement suggérer que le précurseur  $\text{MnAmd}_2$  réagit chimiquement avec les groupements silanols présents à la surface des nanoparticules de silice. Grâce à ces analyses RMN réalisées à partir de nano-poudres de silice, nous venons de mettre en évidence le greffage du manganèse sur la silice, réalisé au cours du premier cycle de mise en contact de  $\text{MnAmd}_2$  avec la silice. De plus, après ce premier greffage, une étape successive de plasma  $\text{O}_2$  permet de régénérer des groupements hydroxyles, permettant ainsi au cycle de trempage d'être répété afin de faire croître une couche d'oxyde de manganèse. En accord avec ces résultats RMN, il est fort probable qu'un oxyde chimiquement proche du silicate de manganèse  $\text{MnSiO}_3$  constitue l'interface entre la couche inférieure de silice et la couche supérieure de  $\text{MnO}_x$ . En effet, de récentes études ont montrées que  $\text{MnSiO}_3$  est thermodynamiquement, le composé le plus stable.<sup>5,6</sup>

Finalement, au cours du procédé, la couche de  $\text{MnO}_x$  croît au-dessus du greffage effectué à la surface de la silice, assurant ainsi une bonne adhésion de l'oxyde de manganèse sur les wafers.



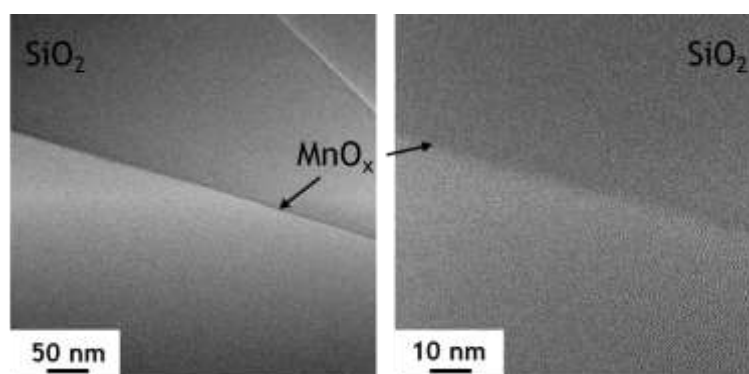


### III- Etude de l'épaisseur de la couche de silicate de manganèse

Le greffage de l'oxyde de manganèse dès la première étape a été montré par analyse RMN à l'état solide. Nous allons désormais nous intéresser à la croissance de la couche d'oxyde de manganèse à la surface des wafers, ainsi qu'au rôle essentiel du traitement thermique dans la transformation au sein de la couche de silice, de l'oxyde de manganèse déposé en silicate de manganèse.

#### III.1- Etude de l'épaisseur de $MnO_x$ déposé avant traitement thermique en fonction du nombre de trempages

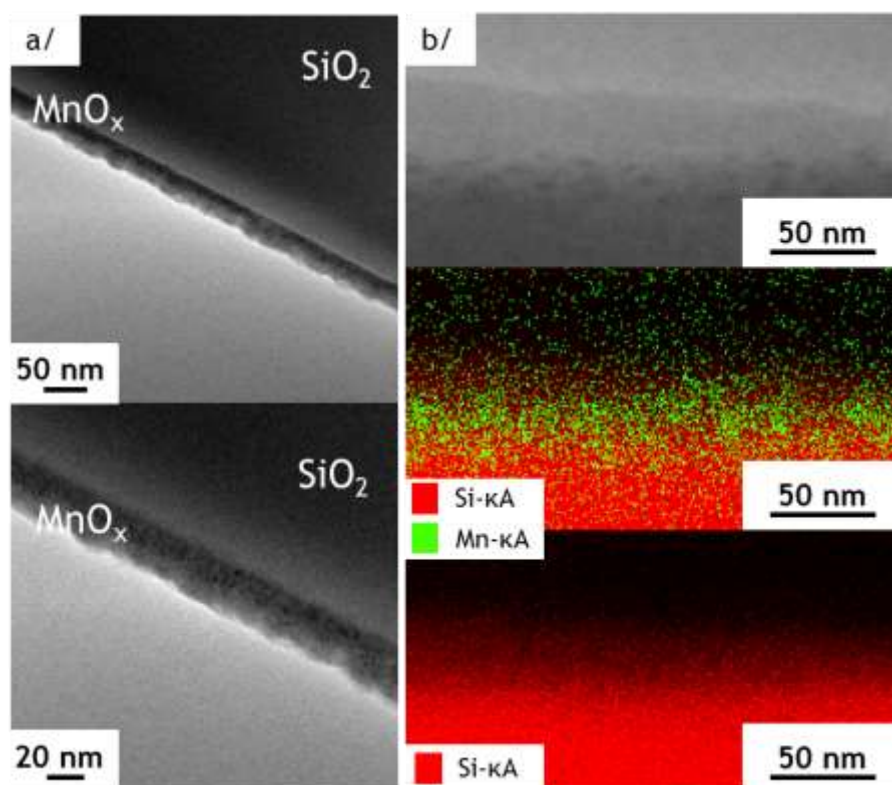
Nous avons cherché à déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde de manganèse déposée au cours de la répétition de 2, 4, et 8 cycles de trempage, et ce avant que l'étape de traitement thermique ne soit réalisée. La détermination de l'épaisseur de ces dépôts n'a pas pu être réalisée par profilométrie puisque cette technique nécessite la création d'une « marche ». De plus, des mesures ont également été tentées par ellipsométrie, sans que cette technique ne conduise à des résultats pertinents. Par conséquent, des cross-sections ont été préparées à partir des différents échantillons et des observations directes en microscopie électronique à transmission haute résolution HRTEM ont été réalisées.



*Figure II-2 : Observations en HRTEM de la cross-section d'un dépôt de  $MnO_x$  par 2 trempages avant traitement thermique.*



Bien qu'une cartographie STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) n'ait pu être réalisée du fait de la faible quantité de  $\text{MnO}_x$  déposé et du seuil de détection de l'analyseur X, les observations menées en HRTEM indique qu'à l'issue de 2 trempages, la couche de  $\text{MnO}_x$  déposée est uniforme et présente une épaisseur de l'ordre de 8 nm (figure II-2).



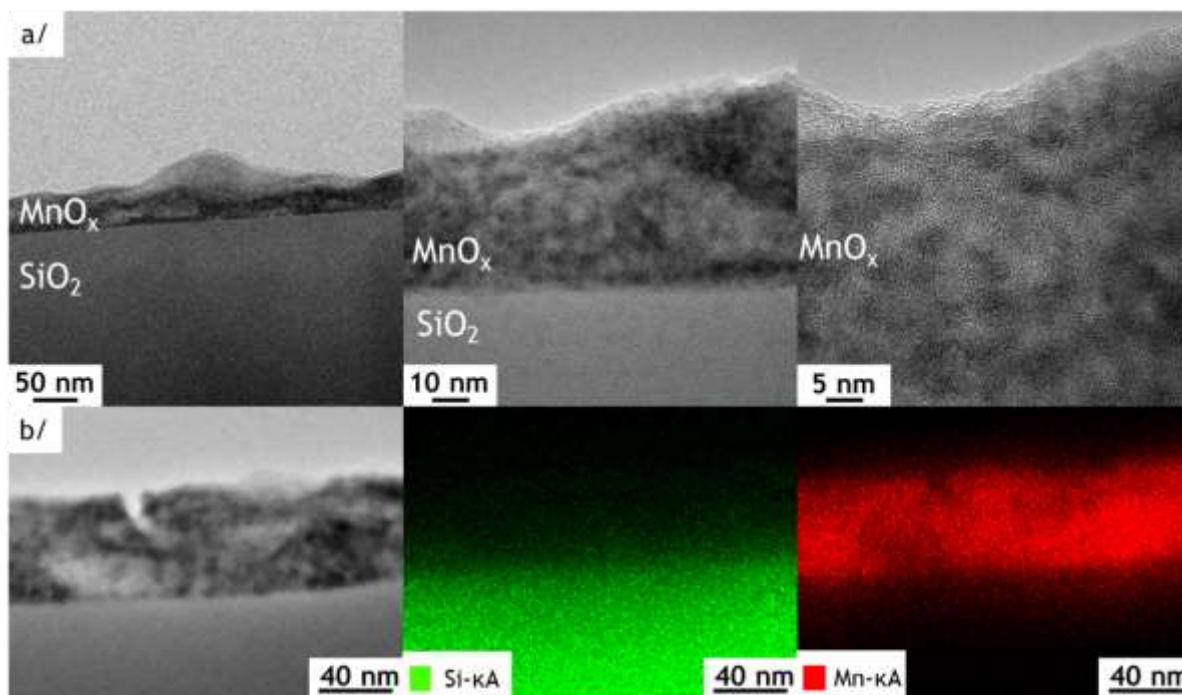
**Figure II-3** : Observations d'une cross-section d'un dépôt de  $\text{MnO}_x$  obtenu par 4 trempages avant recuit : (a) en HRTEM ; (b) en STEM et analyses X.

A l'issue de 4 trempages, la couche de  $\text{MnO}_x$  déposée présente une épaisseur plus importante, de l'ordre de 29 nm, et semble plus diffuse. La quantité de  $\text{MnO}_x$  déposée, étant cette fois plus importante, une cartographie STEM a été réalisée et montre bien la présence de manganèse ( $\text{MnO}_x$ ) à la surface d'une couche constituée de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Ces observations mettent en évidence que la croissance de la couche d'oxyde de manganèse est à relier avec l'itération du cycle de trempage (figure II-3).

A l'issue d'une itération de 8 cycles de trempages, une couche de  $\text{MnO}_x$  d'une épaisseur de l'ordre de 40 nm est obtenue (figure II-4). Nous observons la présence de petites zones cristallines au sein de cette couche d'oxyde. Une cartographie STEM a été réalisée et permet de mettre en évidence une légère diffusion de l'élément manganèse dans la silice au niveau de l'interface entre cette dernière et la couche de  $\text{MnO}_x$  déposée.

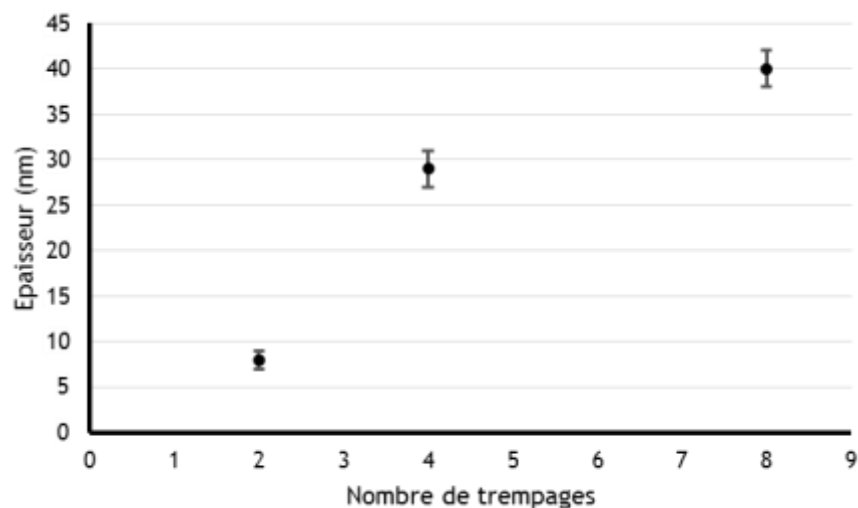


Ces observations peuvent être reliées aux conclusions tirées des analyses RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ . En effet, nous avons vu qu'au cours du premier trempage dans le bain de  $\text{MnAmd}_2$ , un greffage de l'oxyde se produit, créant des points d'ancrage où va venir croître la couche de  $\text{MnO}_x$  au cours de trempages ultérieurs. L'étude en RMN du solide laissait supposer la présence de silicate de manganèse au niveau de cette interface.

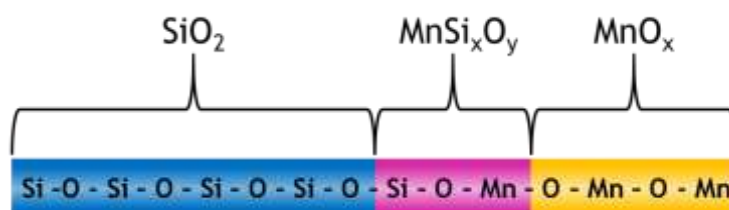


**Figure II-4** : Observation d'une cross-section d'un dépôt de  $\text{MnO}_x$  obtenu par 8 trempages avant recuit : (a) en HRTEM ; (b) en STEM et analyses X.

Par cette méthode, entièrement réalisée en voie liquide, il est possible d'obtenir une couche d'oxyde de manganèse d'épaisseur souhaitée, en jouant sur le nombre de cycles de trempages (figure II-5). Elle présente une analogie directe avec l'ALD puisque la réaction est autolimitante du fait de la disponibilité des groupements silanols. Une fois ces derniers consommés, la réaction s'arrête. Au fur et à mesure de l'itération du cycle de trempage, une quantité supplémentaire de  $\text{MnO}_x$  vient se greffer sur la couche déposée au cours du cycle précédent. L'étape de plasma vient à chaque début de cycle régénérer des groupements hydroxyles de surface qui vont réagir avec le précurseur  $\text{MnAmd}_2$ , participant ainsi à la croissance de la couche d'oxyde (schéma II-2). Afin de comprendre l'intégralité de cette méthode, il nous reste un point clé essentiel à élucider, celui de la transformation de l'oxyde de manganèse en silicate de manganèse au cours du traitement thermique.



*Figure II-5 : Représentation de l'épaisseur de la couche de  $MnO_x$  en fonction du nombre de trempages.*



*Schéma II- 2 : Représentation d'une coupe de l'échantillon après l'itération du cycle de trempage.*

### III.2- Etude de l'influence de la température du traitement thermique sur l'épaisseur de la couche de silicate de manganèse

Une fois que la couche de  $MnO_x$  a été déposée, il convient de transformer la totalité de cet oxyde en silicate de manganèse. Cette opération est obtenue par un simple traitement thermique qui permet la diffusion de l'élément manganèse dans la silice. Afin d'étudier cette transformation, nous nous sommes focalisés sur des échantillons  $MnO_x/SiO_2/Si$  formés à l'issue de 8 répétitions du cycle de trempage, c'est-à-dire pour des substrats dont la couche d'oxyde a une épaisseur de l'ordre de 40 nm. Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés sous atmosphère inerte (argon) à différentes températures (200°C, 300°C, 400°C) pendant une durée de 1h, ainsi qu'un recuit à 450°C pendant une durée de 4h30. Les analyses de ces différents échantillons ont été réalisées par XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) sur la plateforme de l'ENSIACET de Toulouse



dirigée par Jérôme Esvan et des cross-section ont été préparées pour des observations en HRTEM et des analyses X en STEM.

Des études menées en XPS<sup>5,6,7,8,9</sup> ont montré qu'en analysant les profils de l'oxygène O 1s, du manganèse Mn 2p<sub>3/2,1/2</sub>, et du silicium Si 2p<sub>3/2,1/2</sub>, il est possible de déterminer la composition de la couche de manganèse déposée (tableau II-1).

Nom de l'échantillon	Température du recuit (°C)	Durée du recuit	Compositions atomique (%)		
			O	Mn	Si
XP0	-	-	63,7	5,2	31,1
XP200	200	1h	65,1	6,8	28,1
XP300	300	1h	66,1	5,1	28,8
XP400	400	1h	64,9	1,5	33,6
XP450	450	4h30	65,5	0,5	34

**Tableau II-1** : compositions atomique mesurées des spectres O 1s, Mn 2p et Si 2p.

Avant de détailler les analyses XPS et les observations microscopiques pour chacun des échantillons répertoriés dans le tableau II-1, nous allons exposer les généralités communes à tous ces échantillons.

Les deux pics observés sur les spectres XPS de Mn 2p (figure II-7, 8, 10, 12, 14) correspondent à la séparation des niveaux spin-orbite (2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub>). La différence d'énergie spin-orbite entre les pics 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> est approximativement de 11,8 ± 0,2 eV. Les positions de pics de Mn 2p<sub>3/2</sub> et Mn 2p<sub>1/2</sub> localisées respectivement à environ 641,9 ± 0,1 eV et 653,7 ± 0,1 eV sont caractéristiques de liaisons O-Mn (IV). La forme de chaque pic Mn 2p est élargie et asymétrique due à la présence de structures multiplet qui se recouvrent. Nous ne résoudrons pas ici ces structures. Il est à noter que pour les échantillons XP300, XP400, et XP450, un pic satellite est observé à 646,5 ± 0,2 eV. Il est caractéristique d'un processus de transfert de charges entre les électrons de la couche externe des ligands (O 2p) et des couches 3d incomplètes au cours de la création de trous sur la couche 2p des atomes Mn.

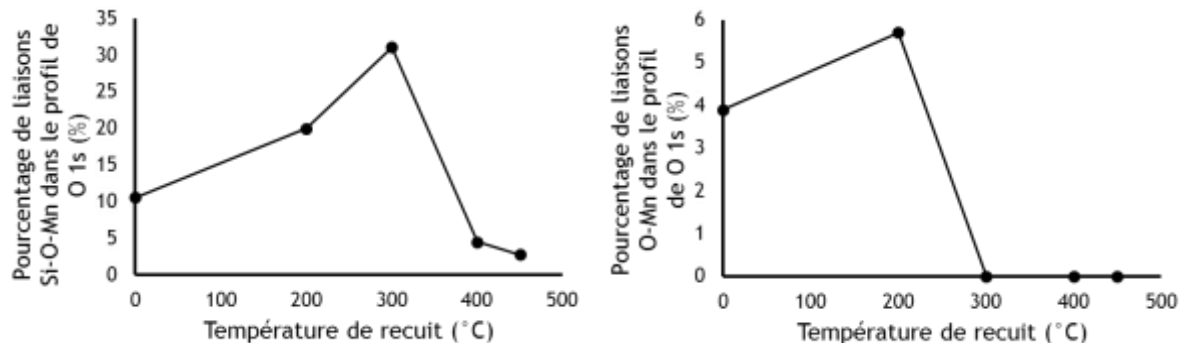
Les spectres O 1s sont déconvolués avec 2 à 3 composantes. La composante localisée à 529,7 ± 0,1 eV, uniquement détectée pour les échantillons XP0 et XP200, est attribuée aux liaisons O-Mn. La composante localisée à 531,1 ± 0,1 eV est caractéristique de liaisons mixtes Si-O-Mn au sein de MnSiO<sub>3</sub>. Cependant, la différence entre les positions des composantes O-Si et O-C est inférieure à 0,3 eV. C'est pourquoi, dans le procédé de déconvolution des pics, seule la composante localisée à 532,5 ± 0,1 eV a été utilisée pour



identifier ces deux types de liaisons (O-C et O-Si). Comme la quantité de liaisons C-O, mesurée à partir du spectre C 1s (non représenté ici) est inférieure à 2%, cette composante est principalement attribuée à des liaisons O-Si dans des environnements  $\text{SiO}_2$ .

Sur les spectres Si  $2p_{1/2,3/2}$ , les deux composantes localisées à  $103,2 \pm 0,1$  eV et  $102,2 \pm 0,1$  eV sont respectivement attribuées à des liaisons Si-O-Si et Si-O-Mn.

Compte tenu de la complexité du profil Mn 2p, il est difficile de déterminer avec exactitude le degré d'oxydation de l'élément manganèse. Cependant, plusieurs analyses XPS antérieures à celles présentées ici ont été menées sur des échantillons ayant ou n'ayant pas subi de traitements thermiques. Ces échantillons ont été décapés par bombardement ionique et des analyses XPS ont été réalisées pour différents temps de décapage, ce qui correspond à différentes profondeurs au sein de l'échantillon. Le résultat permet de dégager une certaine tendance. En effet, l'oxyde de manganèse déposé à l'issue des trempages (non recuit) serait constitué plutôt du Mn (II) alors que le silicium serait plutôt du Si (IV) comme dans la silice. Par contre, ce même dépôt recuit serait plutôt constitué de Mn (IV) et de Si (<IV) comme cela serait le cas dans le silicate de manganèse  $\text{MnSiO}_3$ .



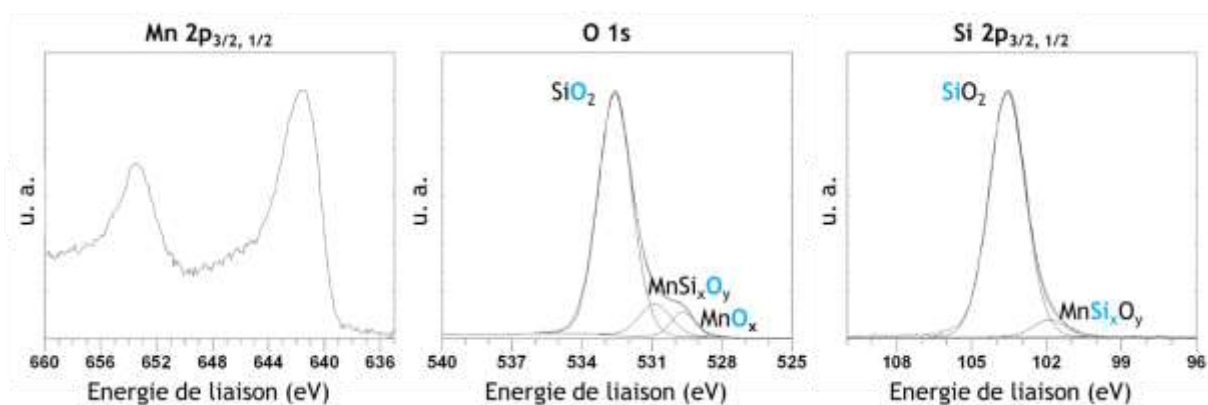
**Figure II-6** : Représentation de la conversion de  $\text{MnO}_x$  en  $\text{MnSi}_x\text{O}_y$  d'après les données XPS.



Echantillons	Positions des principales composantes (eV), (largeur à mi-hauteur (eV)), pourcentage de chaque liaison chimique dans les pics photoélectron, pourcentage des liaisons chimiques relatif aux compositions atomiques de chaque élément (O, Mn, Si)						
	O1s			Mn 2p <sub>1/2,3/2</sub>		Si 2p <sub>1/2,3/2</sub>	
XP0	532,6	531,2	529,7	653,6	641,9	103,3	102,2
	(2,0)	(1,7)	(1,1)	(3,0)	(3,2)	(1,8)	(1,5)
	83,3	10,6	6,1		5,2	92,9	7,1
	53,1	6,7	3,9		5,2	28,9	2,2
XP200	532,6	531,2	529,7	653,7	641,9	103,3	102,2
	(2,0)	(1,7)	(1,1)	(3,0)	(3,2)	(1,8)	(1,5)
	71,3	20,0	8,7		7,8	81,6	18,4
	46,4	13,0	5,7		7,8	22,1	5,0
XP300	532,5	531,1	/	653,7	641,8	103,3	102,2
	(2,0)	(1,7)	/	(3,0)	(3,1)	(1,7)	(1,6)
	68,9	31,1	/		5,1	70,2	29,8
	45,5	20,6	/		5,1	20,2	8,6
XP400	532,5	531,1	/	653,7	641,8	103,3	102,2
	(2,0)	(1,7)	/	(3,0)	(3,1)	(1,7)	(1,6)
	95,5	4,5	/		1,5	96,2	3,8
	62,0	2,9	/		1,5	32,3	1,3
XP450	532,5	531,0	/	653,8	641,9	103,3	102,2
	(2,0)	(1,7)	/	(3,0)	(3,1)	(1,7)	(1,6)
	97,2	2,8	/		0,5	97,8	2,2
	63,7	1,8	/		0,5	33,2	0,8
Liaisons	O-Si	Si-O-Mn	O-Mn	Si-O-Mn		Si-O	Si-O-Mn

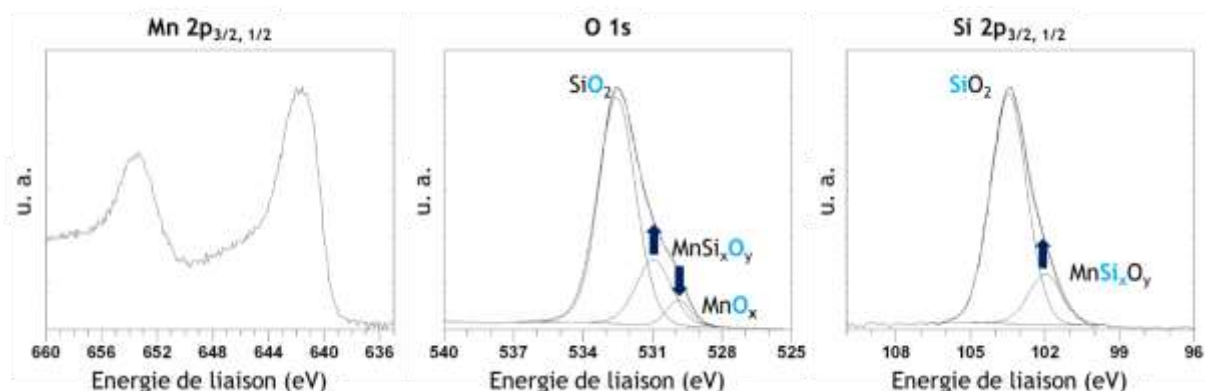
**Tableau II-2 : Attribution des différentes composantes issues des spectres XPS pour chacun des profils O 1s, Mn 2p, et Si 2p.**

Pour une couche d'oxyde de manganèse déposée par 8 trempages, les analyses XPS révèlent (figure II-7), en l'absence de traitement thermique ultérieur (échantillon XP0), la présence d'oxyde de manganèse ainsi que de silicate de manganèse. Ceci confirme les observations microscopiques menées sur ce même échantillon (figure II-4) et les analyses RMN. En effet, la présence de  $MnSiO_3$  est observée sur les spectres XPS de l'échantillon XP0 et ce dernier ne peut qu'être situé à l'interface entre la couche d'oxyde déposée et la silice, l'échantillon n'ayant pas été recuit.



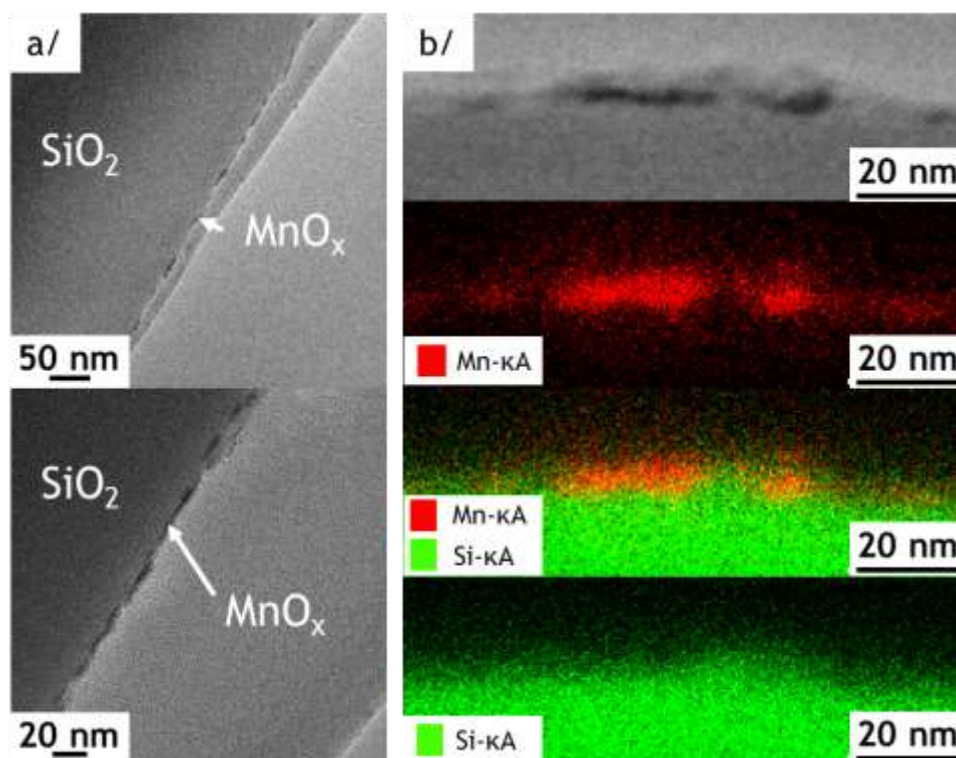
**Figure II-7 :** Analyse XPS de l'échantillon XP0 n'ayant pas subi de recuit, détails des profils Mn  $2p_{1/2,3/2}$  ; O  $1s$  ; Si  $2p_{1/2,3/2}$ .

Si un traitement thermique est réalisé à 200°C pendant 1h sous atmosphère inerte sur un tel dépôt (échantillon XP200), nous observons sur les analyses XPS (figure II-8) une augmentation d'intensité des composantes (situées à 531,2 eV et 102,2 eV) liées à la présence de silicate de manganèse ainsi qu'une diminution d'intensité de la composante (située à 529,7eV) liée à la présence d'oxyde de manganèse qui est toujours présente. Ceci indique que dans ces conditions de recuit, la conversion de l'oxyde en silicate de manganèse n'est pas totale. De plus, les observations d'une cross-section de cet échantillon XP200 en STEM montrent que la couche est inhomogène et qu'elle a légèrement diffusé dans la silice. Cette couche mixte de silicate de manganèse et d'oxyde de manganèse a une épaisseur d'environ 5 nm contrairement au 40 nm que nous avons avant le recuit. Nous assistons donc à une densification de la couche initiale d'oxyde de manganèse au sein de la couche de silice (figure II-9).

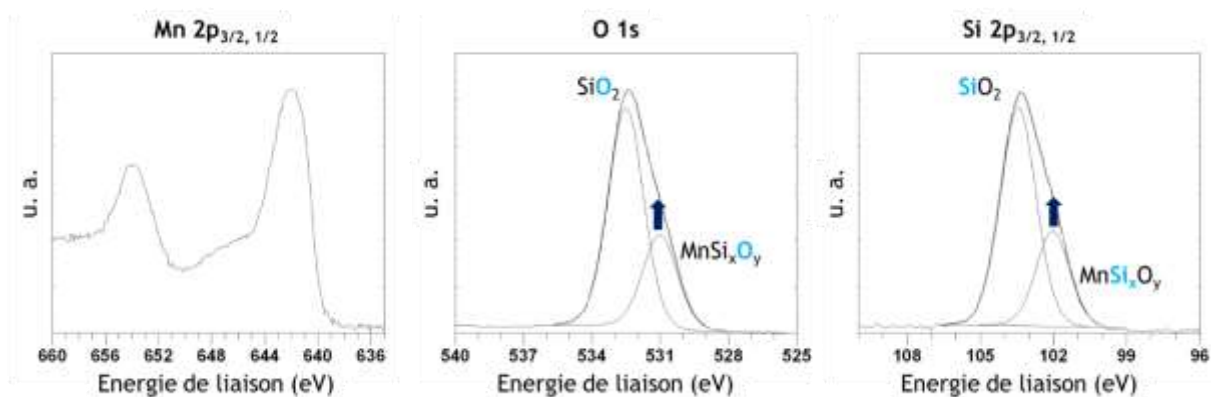


**Figure II-8 :** Analyse XPS de l'échantillon XP200 ayant subi un recuit à 200°C pendant 1h sous atmosphère inerte, détails des profils Mn  $2p_{1/2,3/2}$  ; O  $1s$  ; Si  $2p_{1/2,3/2}$ .





**Figure II-9** : Observation d'une cross-section de l'échantillon XP200 ayant subi un recuit à 200 °C pendant 1h sous atmosphère inerte : (a) en HRTEM ; (b) en STEM et analyses X.

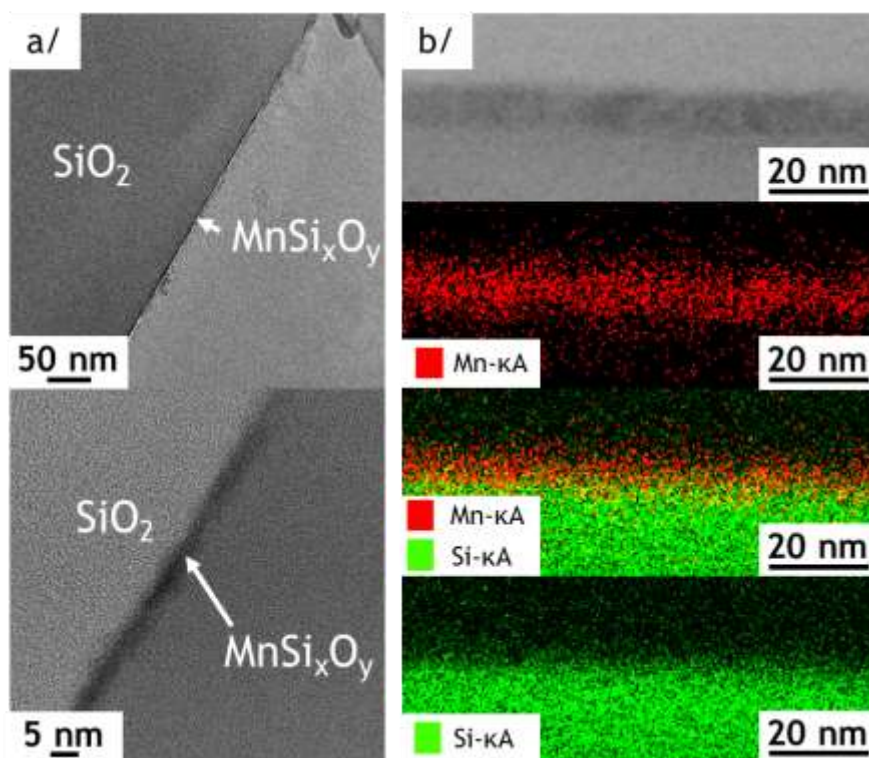


**Figure II-10** : Analyse XPS de l'échantillon XP300 ayant subi un recuit à 300 °C pendant 1h sous atmosphère inerte, détails des profils Mn 2p<sub>1/2,3/2</sub> ; O 1s ; Si 2p<sub>1/2,3/2</sub>.

En revanche, si le traitement thermique est réalisé à 300 °C pendant 1h sous atmosphère inerte (échantillon XP300), seules les composantes (situées à 531,1 eV et 102,2 eV) liées à la présence de silicate de manganèse sont observées sur les spectres XPS (figure II-10). Ce résultat indique que, dans ces conditions de recuit, la conversion de l'oxyde initial en silicate de manganèse est totale (figure II-6). De plus, les observations d'une cross-section de cet échantillon en STEM montrent une couche parfaitement homogène,



qui a diffusée dans la silice et présente une épaisseur de l'ordre de 5 nm (figure II-11). Nous sommes en présence du système suivant :  $\text{MnSi}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .



**Figure II-11** : Observation d'une cross-section de l'échantillon XP300 ayant subi un recuit à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1h sous atmosphère inerte : (a) en HRTEM ; (b) en STEM et analyses X.

Cependant, en effectuant un traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$  pendant 1h sous atmosphère inerte (échantillon XP400), les analyses XPS montrent que les intensités des composantes (situées à 531,1 eV et 102,2 eV) liées à la présence de silicate de manganèse diminuent (figure II-12). Sous l'effet de la température du recuit, la couche initiale de  $\text{MnO}_x$  diffuse ici plus profondément dans la silice, effet qui se traduit par l'augmentation de la couche de silicate de manganèse (qui est plus diffuse) comme le confirment les observations microscopiques réalisées sur une cross-section de cet échantillon (figure II-13). En effet, la couche observée présente une épaisseur de l'ordre de 25 nm et le contraste est plus diffus. La diffusion du manganèse dans la silice est également mise en évidence, au cours des analyses XPS réalisées en surface de l'échantillon, par la diminution du pourcentage atomique attribué à l'élément manganèse, ce dernier ayant diffusé plus profondément dans la silice (tableau II-1).

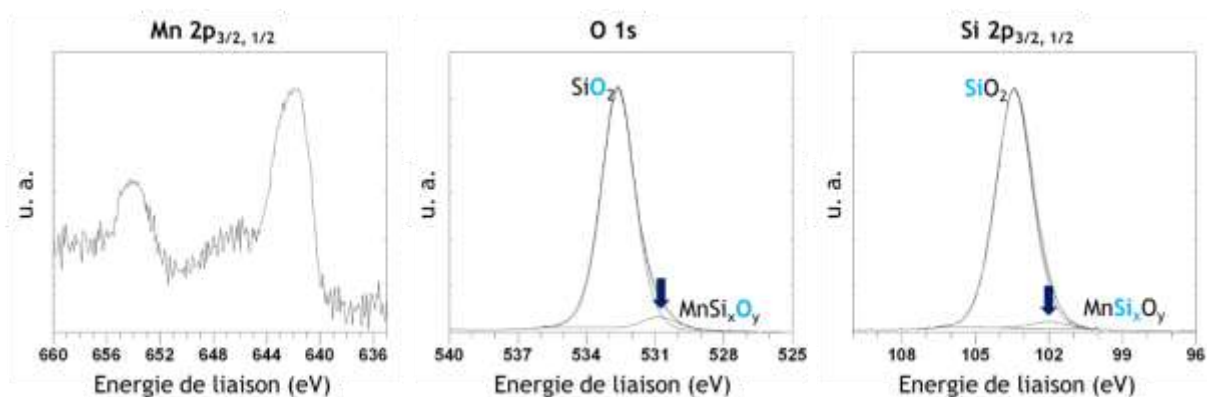


Figure II-12 : Analyse XPS de l'échantillon XP400 ayant subi un recuit à 400°C pendant 1h sous atmosphère inerte, détails des profils Mn 2p<sub>1/2,3/2</sub> ; O 1s ; Si 2p<sub>1/2,3/2</sub>.

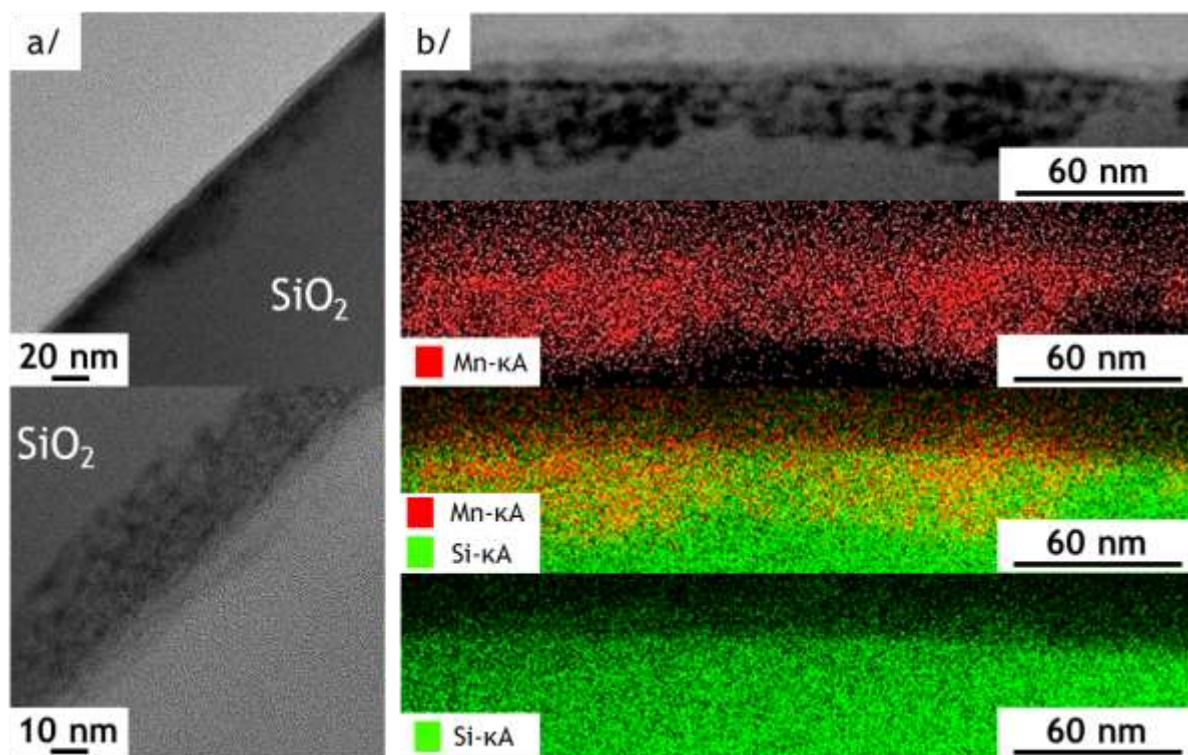
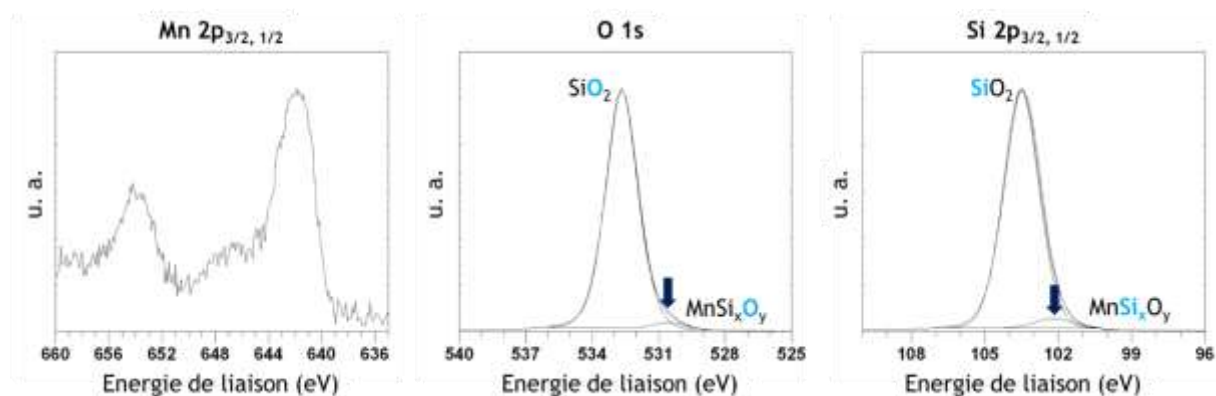


Figure II-13 : Observation d'une cross-section de l'échantillon XP400 ayant subi un recuit à 400°C pendant 1h sous atmosphère inerte : (a) en HRTEM ; (b) en STEM et analyses X.

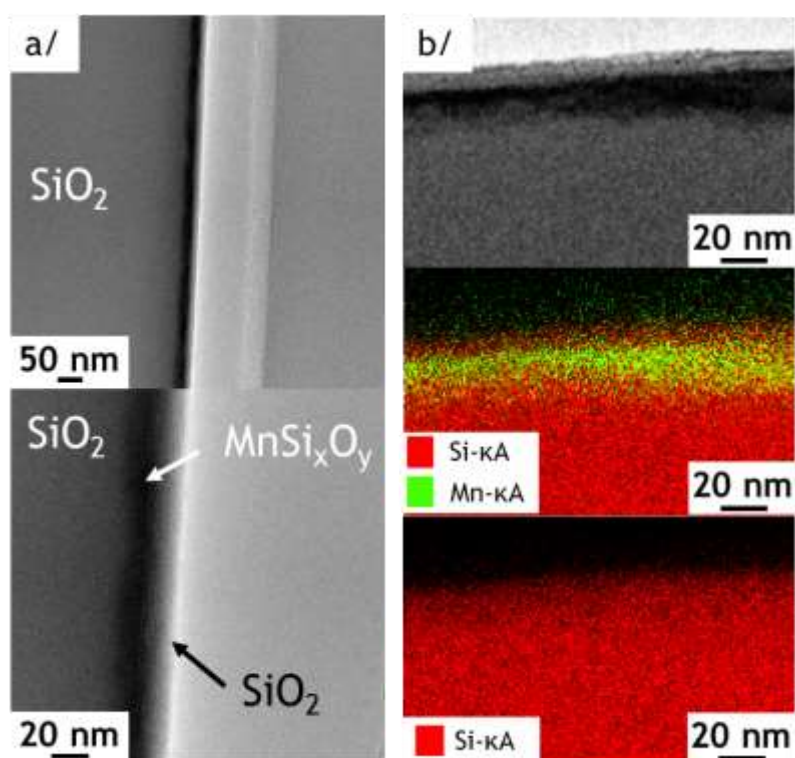
Toutefois, lorsqu'un traitement thermique est effectué à 450°C pendant non plus 1h mais 4h30 sous atmosphère inerte (échantillon XP450), une diminution importante des intensités des composantes (situées à 531,0 eV et 102,2 eV) liées à la présence de silicate de manganèse est observée (figure II-14). Sous l'effet de ce recuit beaucoup plus important, la couche a diffusée encore plus profondément dans la silice et présente une épaisseur de l'ordre de 25 nm, comparable au cas précédent. Cependant, les observations réalisées sur une cross-section de cet échantillon en STEM révèlent la présence d'une fine



couche de silice à la surface de la couche de silicate de manganèse diffuse (figure II-15).  
 Nous sommes en présence du système suivant :  $\text{SiO}_2/\text{MnSi}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .



**Figure II-14** : Analyse XPS de l'échantillon XP450 ayant subi un recuit à 450°C pendant 4h30 sous atmosphère inerte, détails des profils Mn  $2p_{1/2,3/2}$  ; O 1s ; Si  $2p_{1/2,3/2}$ .



**Figure II-15** : Observation d'une cross-section de l'échantillon XP450 ayant subi un recuit à 450°C pendant 4h30 sous atmosphère inerte : (a) en HRTEM ; (b) en STEM et analyses X.

Cette étude fondamentale menée à l'aide des observations microscopiques et des analyses XPS a permis de comprendre la transformation de la couche d'oxyde déposée par 8 répétitions du cycle de trempage en silicate de manganèse au cours du traitement thermique. De ces résultats, nous pouvons en déduire qu'il est nécessaire d'effectuer le



recuit à une température supérieure à 200°C afin que tout l'oxyde déposé soit converti en silicate de manganèse. De plus, afin d'éviter la diffusion au sein de la silice, de la couche de  $\text{MnSiO}_3$  formée, il faut éviter les températures au-delà de 300°C au cours du traitement thermique. En effet, si la couche de silicate de manganèse diffuse trop profondément, de la silice se retrouve à sa surface et par conséquent cette première ne jouera plus efficacement son rôle de barrière de diffusion et de couche d'adhérence. Cette étude permet de mettre en évidence qu'un traitement thermique opéré à 300°C pendant 1h sous atmosphère inerte est adéquat pour convertir une couche de  $\text{MnO}_x$  présentant une épaisseur de l'ordre de 40 nm en une couche de  $\text{MnSiO}_3$  d'environ 5 nm d'épaisseur au sein de la couche de silice. Le bilan thermique a ainsi été optimisé dans le cas d'un dépôt en 8 trempages, mais pour un nombre plus ou moins important de trempages, des études complémentaires sur les conditions du traitement thermique seraient à mener afin de conserver une couche de silicate de manganèse à l'interface entre le cuivre et la silice. Désormais, nous allons vérifier la propriété barrière de diffusion de la couche de  $\text{MnSiO}_3$  formée suivant ce procédé développé en voie liquide.

#### **IV- Propriété barrière de diffusion et évaluation de la teneur en carbone inclus dans la couche de silicate de manganèse**

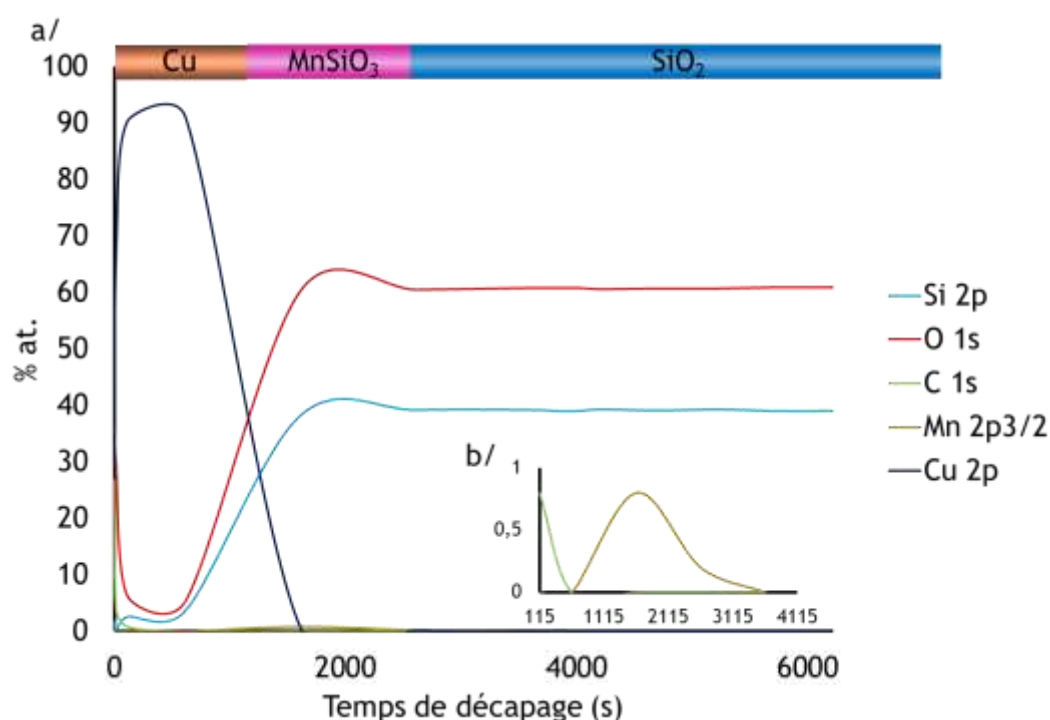
Une manière efficace de déterminer si la couche de  $\text{MnSiO}_3$  formée joue bien le rôle d'adhérence est d'effectuer un dépôt de cuivre et de quantifier les éléments détectés à différentes profondeurs au sein des diverses couches fonctionnelles du système  $\text{Cu}/\text{MnSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Pour cela, des analyses XPS et SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ont été réalisées. Au cours de ces analyses, bien que le temps de décapage puisse être relié à la profondeur de l'échantillon, il n'est pas possible de connaître la valeur exacte de cette dernière puisque suivant leurs natures, les matériaux analysés ne sont pas décapés à la même vitesse. Ces deux analyses vont également permettre d'évaluer la quantité d'impuretés, et notamment l'élément carbone, présente au sein des couches déposées.

##### **IV.1- Mise en évidence de la propriété barrière de diffusion**

Pour commencer, il est nécessaire de préparer l'échantillon. Une couche d'oxyde de manganèse a été déposée sur un substrat plan  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  à l'issue de 8 répétitions du cycle de trempage. Puis, cette étude ayant été réalisée en parallèle de l'optimisation de la



température de recuit présentée précédemment, ce dernier a été effectué à 450°C pendant 4h30 sous atmosphère inerte, bien que ces conditions ne soient pas les paramètres optimums. Un dépôt de cuivre a ensuite été réalisé selon la méthode OMCLD mise au point auparavant au laboratoire et nous reviendrons plus en détail sur cette méthode dans le chapitre III. L'hydrogénolyse du précurseur CuAmd dans le toluène ( $P_{H_2} = 3$  bars ;  $[CuAmd] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $T = 110^\circ\text{C}$  ;  $t = 2\text{h}$ ) conduit au dépôt d'une couche métallique de cuivre dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 nm. Un second recuit est réalisé à 300°C pendant 3h sous atmosphère réductrice ( $Ar/H_2$ ) afin de recristalliser le cuivre et de permettre l'adhérence du film sur la couche de silicate de manganèse préalablement formée. Un test scotch, consistant à appliquer sur la couche de cuivre un ruban de scotch et à le décoller rapidement, a été effectué par 3 fois et ne conduit pas à un décollement de la couche de cuivre. Cette technique, utilisée en industrie microélectronique est utilisée pour valider l'adhérence de la couche conductrice sur un substrat. L'adhérence a ainsi pu être confirmée.

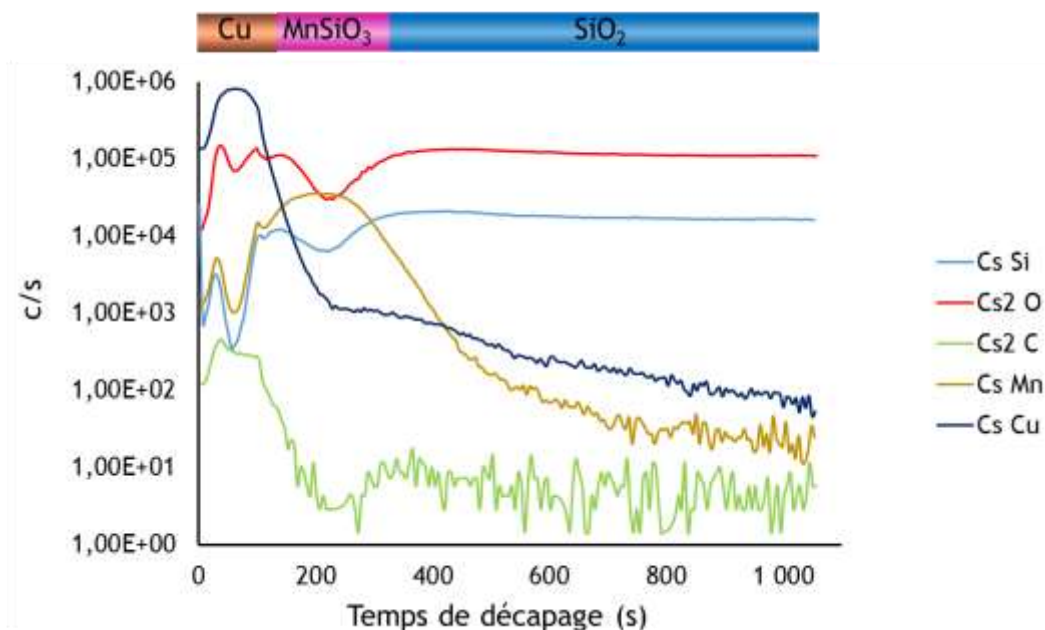


**Figure II-16** : Analyse XPS du système  $Cu/MnSiO_3/SiO_2/Si$  : (a) évolution du % atomique des éléments en fonction du temps de décapage ; (b) agrandissement.

Au cours de l'analyse XPS (figure II-16) de la surface de l'échantillon (à  $t = 0\text{s}$  de décapage), les éléments détectés majoritairement sont le carbone C 1s, l'oxygène O 1s et le cuivre Cu 2p, avec des pourcentages atomiques respectifs de  $\%C = 35,7 \pm 0,1 \%$  ;  $\%O = 35,6 \pm 0,1\%$  ; et  $\%Cu = 27,0 \pm 0,1 \%$ . De plus, du cuivre oxydé Cu (I) est détecté en surface de l'échantillon. Ce résultat semble indiquer la présence d'une couche d'oxyde de cuivre



en surface. Entre 115 et 615 s de décapage, le cuivre Cu (0) est essentiellement détecté à hauteur de 90% atomique. On observe une déplétion de la courbe de l'oxygène à ce niveau qui confirme la présence de cuivre majoritairement non oxydé. A 1615 s de décapage, la quantité de cuivre détectée a considérablement chuté (%Cu =  $0,5 \pm 0,1$  %) alors que l'élément manganèse commence à être détecté (%Mn =  $0,8 \pm 0,1$  %). De plus, à ce niveau, vers 2000 s de décapage, on observe une augmentation des pourcentages atomiques de l'oxygène O 1s et du silicium Si 2p. Ceci indique que nous sommes au niveau de la couche de silicate de manganèse. Par contre, le fait que l'élément Mn ne soit détecté qu'à partir du moment où le cuivre n'est plus détecté, indique que la couche de silicate de manganèse joue bien son rôle de barrière à la diffusion du cuivre. Il est à noter que la courbe du Mn 2p<sub>3/2</sub> (figure II-16 (b)) n'est pas symétrique mais tend à s'étaler vers la droite. Cette observation est à relier avec l'étude précédente où nous avons mis en évidence la diffusion du silicate de manganèse au sein de la couche de silice, dans le cadre d'un recuit réalisé à 450 °C pendant 4h30 comme c'est le cas ici. Vers 3000 s de décapage, seul du silicium 2p et de l'oxygène 1s sont détectés : ceci indique que nous sommes alors situés au niveau de la couche de silice.



**Figure II-17** : Analyse SIMS du système Cu/MnSiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si.

Une analyse SIMS (figure II-17) a été réalisée sur le même échantillon. Cette technique d'analyse est plus sensible que l'XPS. A l'issue de cette analyse, on retrouve les mêmes résultats que ceux donnés par la technique XPS. En effet, l'élément oxygène est détecté en quantité importante en surface mais par la suite, vers 100 s de décapage, une



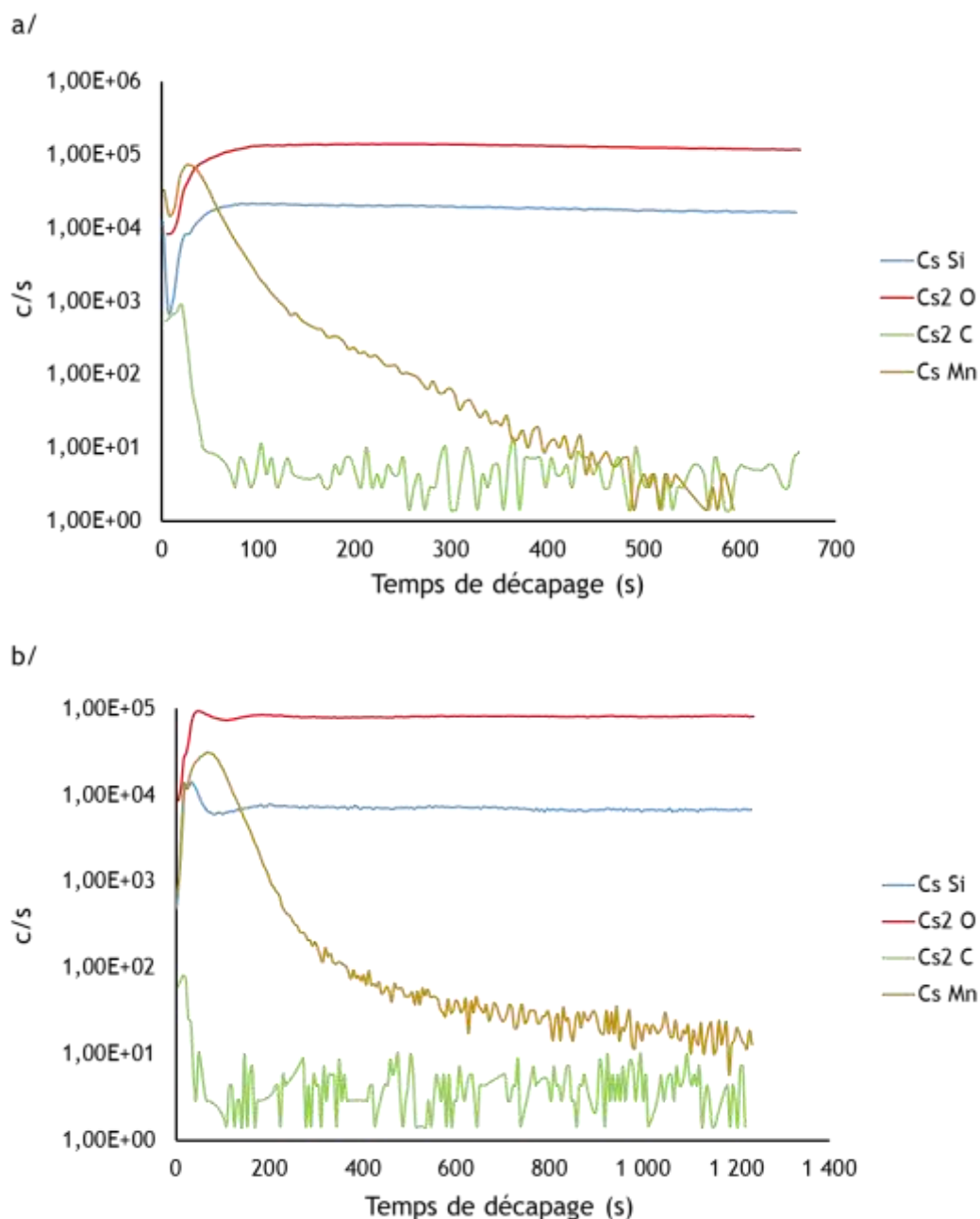
légère déplétion de la courbe d'oxygène est observée alors que le cuivre est l'élément majoritairement détecté. L'analyse SIMS confirme la présence d'une couche d'oxyde de cuivre en surface. Vers 200 s de décapage la quantité de cuivre détectée chute alors que celle du manganèse augmente. Ceci met encore une fois en évidence le rôle de barrière de diffusion au cuivre jouée par la couche de silicate de manganèse. Contrairement à l'XPS, nous observons ici une déplétion de la courbe des éléments oxygène et silicium au moment où l'élément manganèse est détecté. Cette observation est en accord avec l'incorporation de manganèse au sein de la silice au cours de la formation de  $MnSiO_3$  durant l'étape de recuit. Une fois encore, la diminution lente de la quantité de manganèse détecté vers 400 s de décapage laisse indiquer une diffusion du silicate de manganèse dans la silice, ce qui vient confirmer les résultats obtenus par XPS.

Ces deux techniques XPS et SIMS, permettent de valider la propriété de barrière de diffusion au cuivre attribuée au silicate de manganèse  $MnSiO_3$ . Cependant, comme il l'a déjà été dit, il faut prendre garde à ne pas effectuer le recuit à de trop hautes températures pour éviter de provoquer la migration de la couche barrière au sein de la silice. Au cours de ces analyses, l'élément carbone a été détecté et comme nous allons le voir, il est nécessaire d'éviter sa présence pour la qualité de la barrière et de l'adhérence du cuivre.

#### **IV.2- Mise en évidence de l'absence de carbone dans la couche déposée**

Les techniques actuelles de dépôt en phase vapeur de couches barrières constituées de manganèse (PVD, CVD, ...) conduisent à une contamination en carbone des couches déposées, ce qui peut être préjudiciable au bon comportement des dépôts de cuivre dans le temps.<sup>10</sup> Il est très important que la couche barrière ne contienne pas de carbone car ce dernier peut entraîner l'apparition de défauts dans l'adhérence avec la couche de cuivre pouvant aller jusqu'à son décollement. La méthode de dépôt en voie liquide développée au cours de ces travaux permet de s'affranchir de ces problèmes de contamination.





**Figure II-18** : Analyses SIMS d'un dépôt de  $MnO_x$  formé à l'issue de 8 trempages : (a) avant recuit ; (b) après un recuit opéré à 450°C pendant 4h30 sous atmosphère inerte.

Des analyses menées en SIMS (figure II-18) ne révèlent qu'une faible quantité de carbone en surface des couches déposées et nulle au sein de ces couches. Comme les analyses XPS (figure II-16) et SIMS (figure II-17) ne révèlent également la présence de carbone qu'en surface de la couche de cuivre, et que du carbone est toujours détecté uniquement en surface à l'issue du recuit de transformation de l'oxyde de manganèse en silicate de manganèse, il est plus que probable que la détection de ce carbone soit due à l'adsorption sur les différentes couches (de cuivre, de silicate ou d'oxyde) d'espèces



organiques présentes dans l'air environnant. Tous ces résultats convergent pour dire qu'il n'y a pas de carbone au sein des différentes couches déposées. Ce ne serait pas le cas avec d'autres techniques de dépôt. En effet, au cours de méthodes de dépôts en MOCVD, les ligands des précurseurs sont détruits et du carbone issu de la décomposition de ces ligands est susceptible de venir s'incorporer dans les couches déposées. Dans le cas de la méthode en voie liquide développée dans ce manuscrit, il se produit une réaction chimique à température ambiante à la surface des substrats. Le précurseur utilisé,  $MnAmd_2$  est décomposé en  $MnO_x$  par une simple exposition mettant en jeu les groupements hydroxyles créés en surface du substrat. Les ligands se retrouvent alors tout simplement solubilisés dans la phase liquide environnante. Le rinçage des substrats après une étape de trempage, assure l'élimination des ligands libres résiduels qui seraient adsorbés à la surface. Ce résultat d'une absence de contamination par le carbone est donc un résultat avantageux en comparaison de mesures similaires effectuées sur des couches d'oxydes de manganèse obtenues par CVD.<sup>10</sup>

Compte tenu de la compréhension du mécanisme de dépôt, nous allons pouvoir désormais améliorer ce procédé dans l'optique d'une possible industrialisation.

## **V- Mise en évidence des propriétés barrière de diffusion et adhérence du cuivre pour la couche de silicate de manganèse formée à l'issue de la première étape**

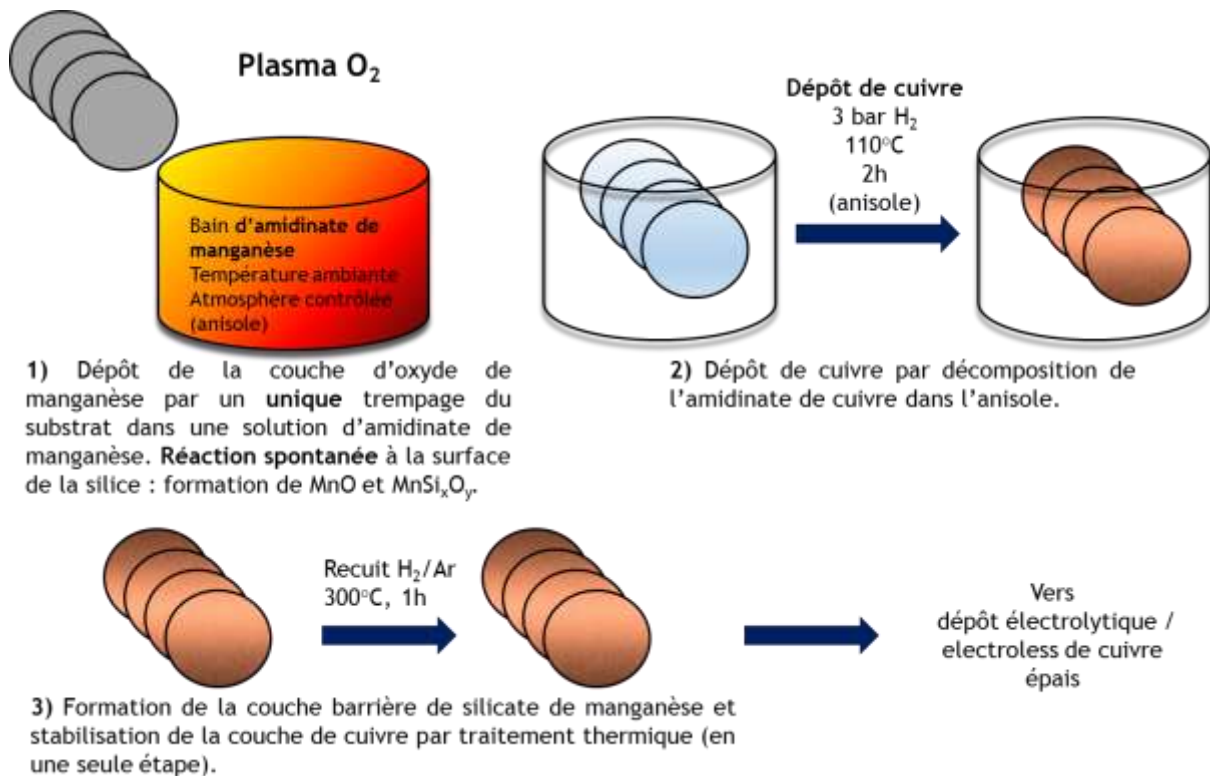
Au cours des expériences présentées précédemment, réalisées dans le but de comprendre le mécanisme de dépôt, nous avons obtenus des résultats qui nous permettraient d'améliorer le procédé de dépôt.

### **V.1- Amélioration du procédé initial**

Nous avons démontré au cours de cette étude que du silicate de manganèse se forme spontanément dès la première étape réactionnelle, au cours du greffage de l'oxyde de manganèse sur la silice. A l'issue de cette unique étape, s'il s'avère que la couche de silicate de manganèse est assez conséquente pour jouer le rôle de barrière de diffusion, alors il n'est plus nécessaire d'itérer le cycle de trempage. Par conséquent, le traitement



thermique permettant la conversion de l'oxyde de manganèse déposé en silicate de manganèse n'est plus d'aucune utilité dans le cas où un unique trempage serait réalisé. Du cuivre pourrait alors être déposé et un seul traitement thermique final permettrait de densifier la couche barrière tout en recristallisant le cuivre afin d'améliorer l'adhérence. Cette nouvelle méthode a été réalisée (schéma II-3), et afin de vérifier sa validité du point de vue des propriétés barrière de diffusion et adhérence, diverses expériences ont été menées.



*Schéma II-3 : Nouveau procédé de dépôt en voie liquide envisagé.*

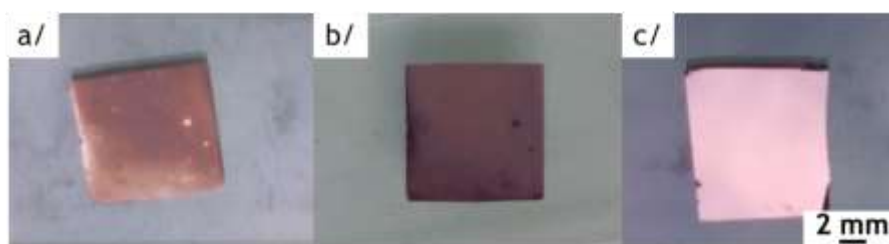
Au cours de cette étude, les conditions de dépôt du cuivre ne changent pas. Ce dépôt est effectué par hydrogénolyse du précurseur CuAmd ( $p_{H_2} = 3$  bars ;  $[CuAmd] = 0,08$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $T = 110^\circ C$  ;  $t = 2h$ ) dans l'anisole.

## V.2- Aspect macroscopique et résistivité

Lorsque le dépôt de cuivre est réalisé sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si ne présentant pas de couche barrière, il se produit une diffusion du cuivre dans la couche de silice au cours du traitement thermique final. Ceci a pour effet de conduire à la formation de silicates de cuivre. D'un point de vue macroscopique, une différence est déjà observée entre un cuivre déposé directement sur la silice et un cuivre déposé sur une couche d'oxyde de manganèse



formée par un unique trempage dans un bain d'amidinate de manganèse dont le solvant est l'anisole.

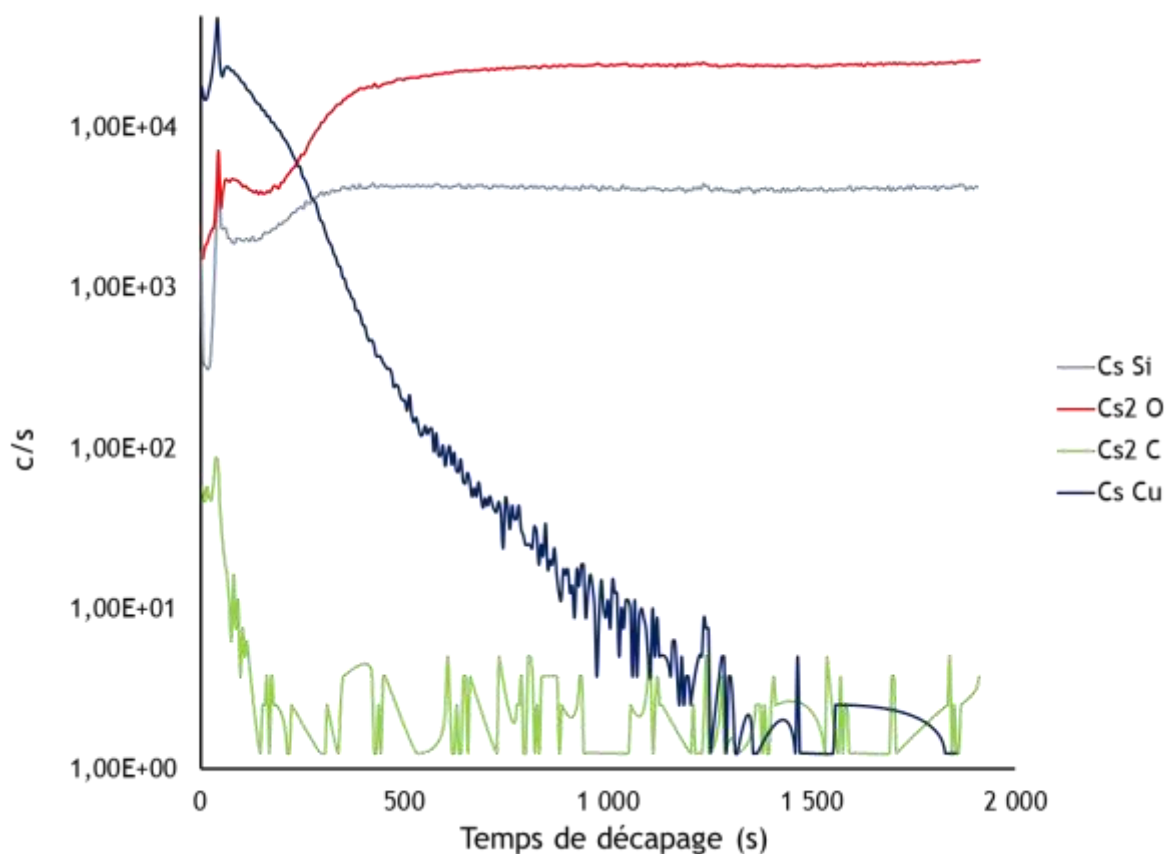


**Figure II-19** : (a) dépôt de cuivre directement sur la silice avant recuit ; (b) dépôt de cuivre directement sur la silice après recuit ; (c) dépôt de cuivre après recuit, déposé sur une couche d'oxyde de manganèse formée par un unique cycle de trempage.

L'aspect métallique du dépôt de cuivre nous renseigne sur la présence d'une couche intermédiaire entre le cuivre et la silice qui va jouer le rôle de barrière de diffusion du cuivre. La mesure de la résistivité a été effectuée sur le dépôt de cuivre déposé directement sur la silice ou sur la couche d'oxyde de manganèse avant traitement thermique et est en moyenne de l'ordre de :  $\rho = 1,4 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ . Cependant, cette mesure n'a pas pu être effectuée sur le dépôt de cuivre déposé directement sur la silice après traitement thermique (figure II-19 (b)). En effet, dans ce cas, nous ne sommes pas en présence d'un film métallique de cuivre mais en présence de silicates de cuivre. Cependant, par la technique dite « mesure 4 pointes », nous avons pu mesurer la résistance carrée du dépôt de cuivre déposé sur la couche d'oxyde de manganèse (figure II-19 (c)). De plus, en se référant à une épaisseur moyenne de 100 nm de cuivre, il nous est alors possible de déterminer la résistivité de ce dépôt. La valeur de résistivité ainsi obtenue est de :  $\rho = 7,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  soit environ 5 fois plus importante que celle du cuivre massif ( $\rho_{\text{cuivre}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ ). Ces résultats constituent une validation expérimentale de la présence du silicate de manganèse à l'issue du traitement thermique et de son rôle de barrière à la diffusion du cuivre.

### V.3- Mise en évidence de la propriété barrière de diffusion par SIMS

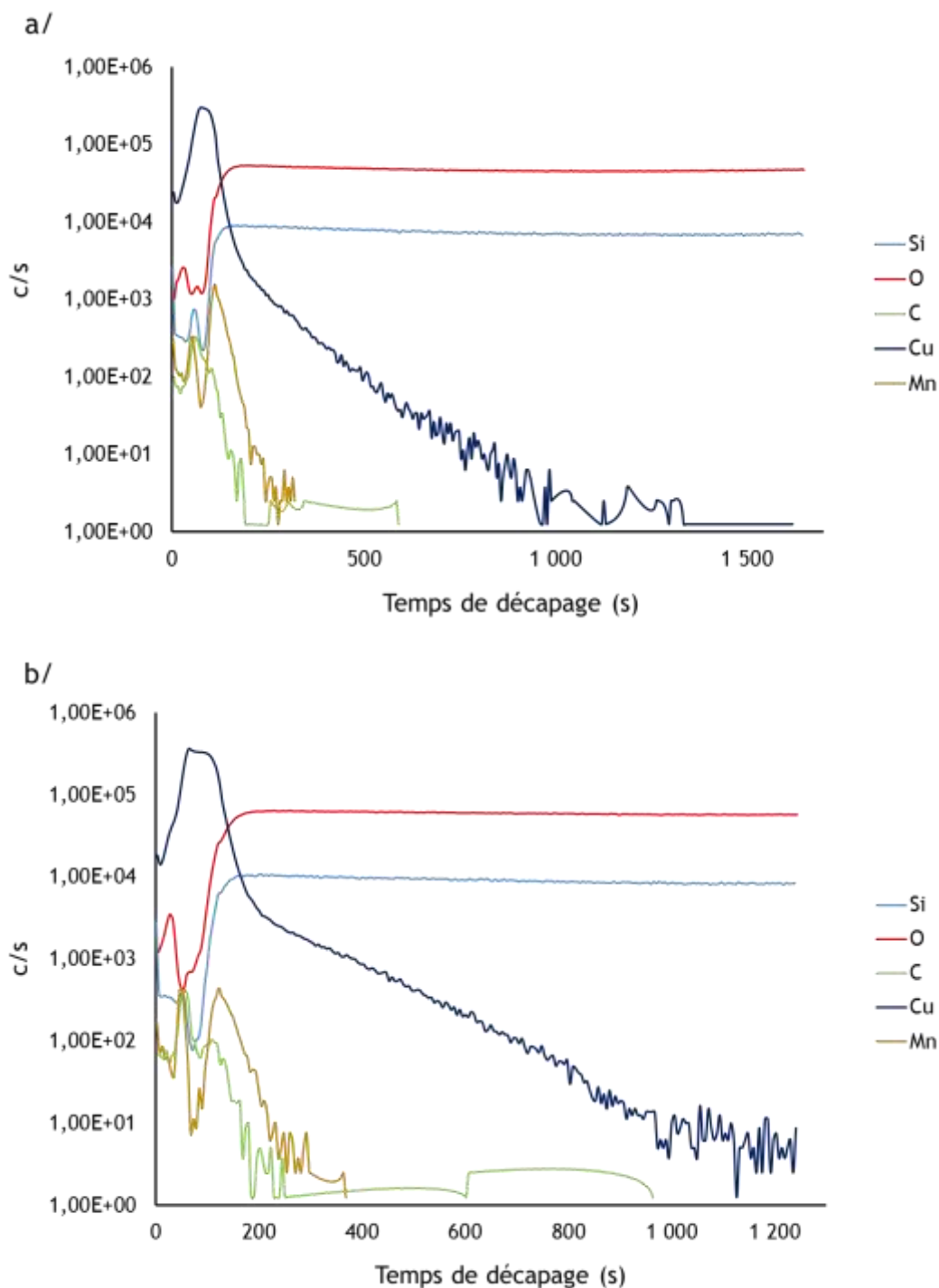
L'analyse par SIMS de l'échantillon dont le dépôt de cuivre a été déposé directement sur la silice (et donc en l'absence de barrière de diffusion), et qui a subi un traitement thermique va servir d'analyse témoin.



**Figure II-20** : analyse SIMS d'un dépôt de cuivre directement sur la silice après traitement thermique.

Nous identifions aisément ici (figure II-20) un fort profil de diffusion de cuivre au sein du support de silice lié au traitement thermique effectué.

Un film de cuivre est déposé sur un substrat présentant une couche d'oxyde de manganèse formée au cours d'un unique trempage dans l'anisole en présence de  $MnAm d_2$ . Des analyses SIMS ont été réalisées sur cet échantillon avant et après traitement thermique (figure II-21).



**Figure II-21** : Analyses SIMS d'un dépôt de cuivre réalisé sur un substrat présentant une couche d'oxyde de manganèse formée à l'issue d'un unique trempage : (a) avant recuit ; (b) après recuit.

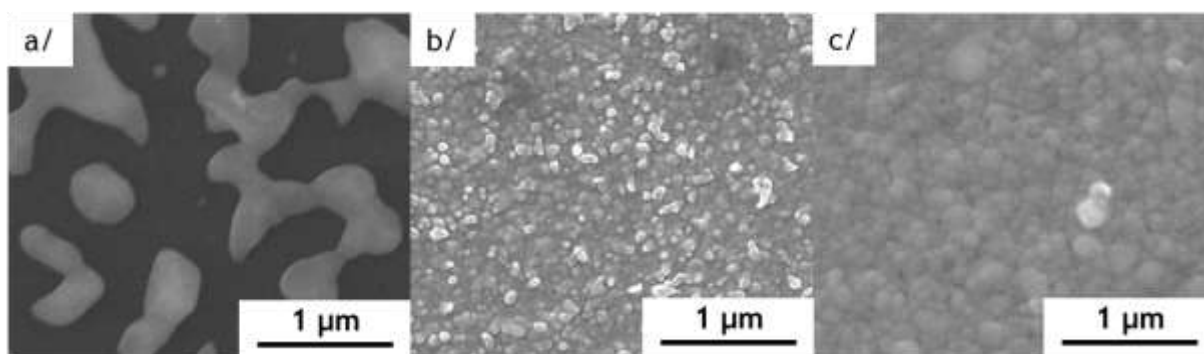
Dans les deux cas, que ce soit avant ou après traitement thermique, nous observons un palier clair du signal du cuivre. Au bout de ce palier, la quantité de cuivre détecté chute de manière brutale au moment même où la quantité de manganèse augmente, elle aussi, de manière très rapide. La pente correspondant à la chute de la quantité de cuivre



défecté en fin de palier est plus faible lorsque le cuivre est déposé directement sur la silice (figure II-20). De plus, les profils de l'oxygène et du silicium montrent une augmentation rapide de la quantité de ces éléments, au moment même où chute la quantité de cuivre et augmente la quantité de manganèse détecté.

Ces analyses mettent en évidence une interface nette entre la couche de cuivre et la couche sous-jacente d'oxyde de manganèse (avant traitement thermique) ou de silicate de manganèse (après traitement thermique). Elles permettent de confirmer que la couche de silicate de manganèse formée au cours de ce nouveau procédé joue bien le rôle de barrière de diffusion du cuivre.

#### V.4- Aspect de la microstructure



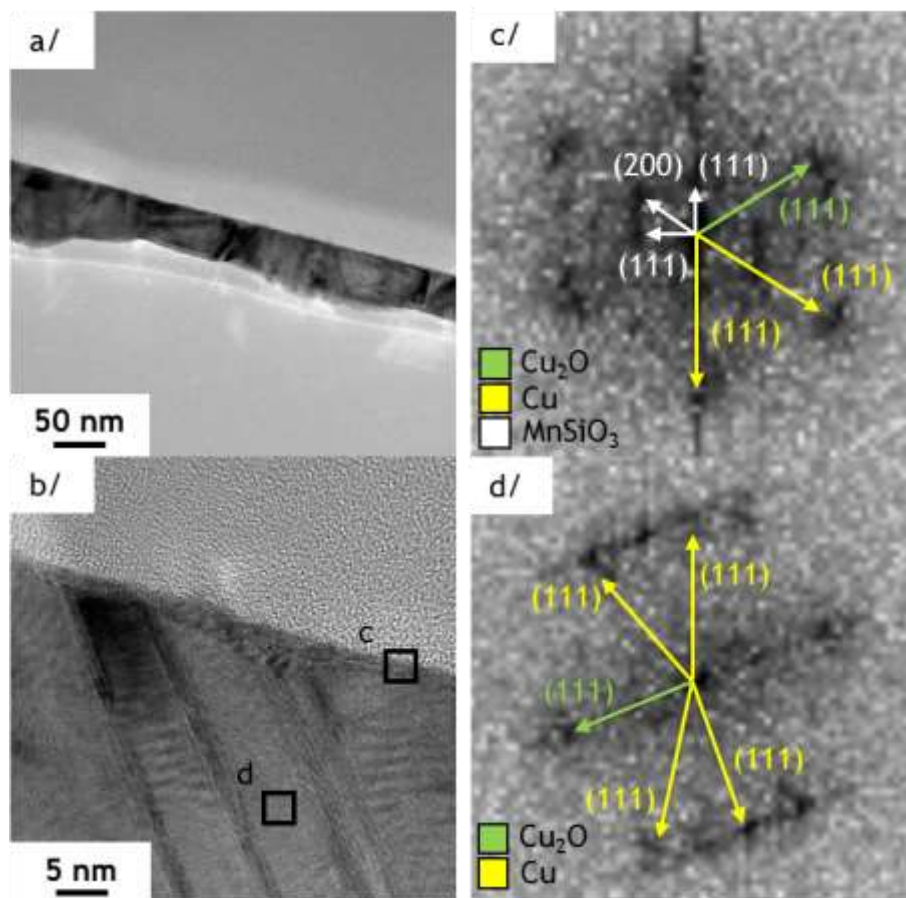
**Figure II-22** : Observations SEM de : (a) dépôt de cuivre directement sur la silice après recuit ; dépôt de cuivre déposé sur une couche d'oxyde de manganèse formée par un unique cycle de trempage : (b) avant recuit ; (c) après recuit.

La réalisation de ce nouveau procédé de dépôt de cuivre sur des substrats ne présentant pas de couche barrière conduit à la diffusion des grains de cuivre dans la couche de silice ne laissant apparaître en surface que des résidus métalliques visualisés en microscopie à balayage sous la forme d'îlots (figure II-22 (a)). Le film de cuivre se retrouve ainsi discontinu, ce qui explique l'impossibilité de mesurer la résistivité du cuivre après cette étape de diffusion dans la silice. Par contre, la microstructure du cuivre déposé sur une couche d'oxyde de manganèse à l'issue d'un unique cycle de trempage, et recuit dans une étape finale, présente des grains de cuivre d'aspect fondu et de plus grandes dimensions ce qui améliore le contact entre les différents grains de cuivre et augmente la conductivité finale du dépôt.



### V.5- Conclusion

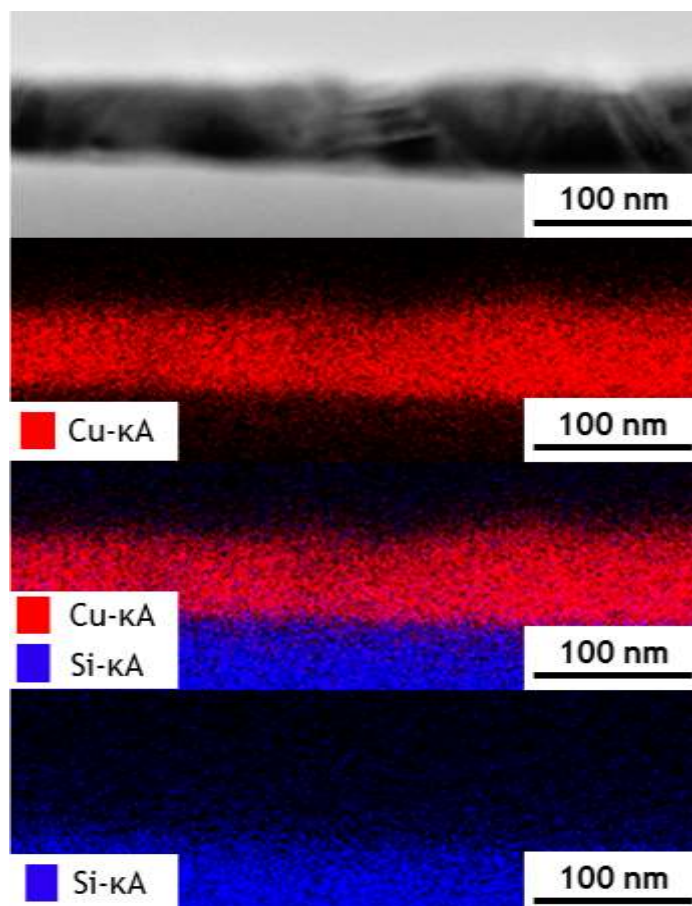
Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que le dépôt d'oxyde de manganèse par un seul cycle de trempage est suffisant, pour que le silicate de manganèse formé en fin de procédé au cours du traitement thermique joue le rôle de barrière à la diffusion du cuivre.



**Figure II-23** : Observations d'une cross-section de l'échantillon préparé en tenant compte des améliorations du procédé : (a,b) en HRTEM ; (c,d) transformées de Fourier des zones marquées c et d.

De plus, Les figures II-23 et II-24 présentent les observations menées en HRTEM d'une cross-section d'un substrat traité suivant ce procédé amélioré. Nous pouvons ainsi observer directement que le cuivre déposé par OMCLD a recristallisé au cours du recuit et que ces cristaux de cuivre sont de même épaisseur que la couche elle-même (figure II-23 (a)), ce qui est très favorable pour la conductivité.





**Figure II-24** : Observations en STEM d'une cross-section de l'échantillon préparé en tenant compte des améliorations du procédé et analyses X.

Les analyses X réalisées au cours de l'observation en STEM révèlent que le cuivre n'a pas diffusé dans la silice, confirmant encore une fois qu'une couche de silicate de manganèse formée à l'issue d'un unique trempage est suffisante pour apporter la fonction barrière de diffusion du cuivre (figure II-23 (b) et figure II-24). Le manganèse lui-même n'est pas révélé par les analyses X car il est présent en trop faible quantité pour pouvoir être détecté, bien que son effet : la non diffusion du cuivre, soit lui observé. En étudiant les plans cristallins du dépôt sur les zones c et d marquées sur la figure II-23 (b), nous observons bien la présence de  $\text{MnSiO}_3$  au niveau de l'interface entre le cuivre et la silice (figure II-23 (c)). Au sein du dépôt de cuivre, nous observons du cuivre (0) et de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Il est probable que la présence de cet oxyde au sein même du dépôt résulte de la préparation de la cross-section qui a exposé à l'air toute la tranche du dépôt (figure II-23 (d)).



## VI- Conclusions sur les optimisations apportées au procédé de formation de la couche de silicate de manganèse

En réalisant des expériences RMN sur un matériau modèle répliquant la surface d'un wafer de silicium, nous avons pu comprendre que l'oxyde de manganèse déposé suivant cette méthode de chimie douce menée en voie liquide était greffé à la surface des wafers, expliquant ainsi son excellente adhérence. Par ailleurs il est possible de faire croître la couche d'oxyde déposée par itération du cycle de dépôt. De ce point de vue, cette méthode s'apparente à un procédé ALD où le dépôt est construit couche après couche et par consommation d'espèces de surface réactives. De plus, l'optimisation de l'étape de traitement thermique, nécessaire à la conversion de l'oxyde déposé en silicate de manganèse, a permis de mettre en évidence qu'une température de 300°C était adéquate pour une conversion totale. Il a été montré que l'oxyde de manganèse diffusait au sein de la couche de silice pour former le silicate de manganèse. Le fait que la barrière se forme au sein de la silice est très intéressant dans l'optique de vias de connexion puisque le volume à remplir de métal conducteur ne sera pas diminué du fait de la présence de cette couche barrière dont le rôle a été démontré. Enfin, comme ce mécanisme de dépôt repose sur une réaction chimique se déroulant en voie liquide entre des groupements réactifs de surface et un précurseur de choix, le  $MnAm_2$ , il ne conduit pas à une contamination d'impuretés carbonée au sein de la couche déposée, contrairement aux autres méthodes de dépôt réalisées en phase vapeur. La compréhension de la chimie de surface et l'élucidation du mécanisme de dépôt a conduit à optimiser le procédé initial. En effet, il a été montré qu'une seed layer de cuivre ainsi que sa barrière de silicate de manganèse pouvaient être formées par un unique cycle de trempage au lieu de 8, suivi d'un dépôt de cuivre par OMCLD, et d'un seul recuit final, le recuit intermédiaire pouvant être supprimé.

Désormais, nous allons étudier plus particulièrement le mécanisme de dépôt du cuivre par OMCLD afin de pouvoir l'optimiser une fois que sa compréhension nous sera acquise.



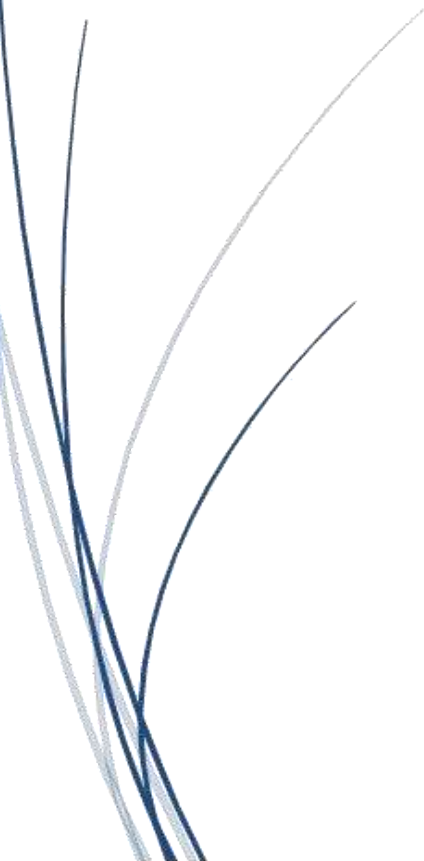
## Références bibliographiques

1. Bakhmutov, V., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 530-562.
2. Kubo, A.; Spaniol, T.; Terao, T., *J. Magn. Reson.* **1998**, *133*, 330-340.
3. Bakhmutov, V.; Shpeizer, B.; Clearfield, A., *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 861-867.
4. Bakhmutov, V. I.; Shpeizer, B. G.; Prosvirin, A. V.; Dunbar, K. R.; Clearfield, A., *Solid State Nucl. Mag.* **2009**, *36*, 129-136.
5. Casey, P.; Bogan, J.; Lozano, J.; Nellist, P.; Hughes, G., *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 054507-1-054507-6.
6. Casey, P.; Bogan, J.; Brennan, B.; Hughes, G., *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 113508-1-113508-3.
7. Casey, P.; Bogan, J.; McCoy, A.; Lozano, J. G.; Nellist, P. D., *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 064507-1-064507-6.
8. Casey, P.; Bogan, J.; Hughes, G., *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 124512-1-124512-6.
9. Ulgut, B.; Suzer, S., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2939-2943.
10. Dixit, V. K.; Neishi, K.; Akao, N.; Koike, J., *Ieee Transactions on Device and Materials Reliability* **2011**, *11* (2), 295-302.



## Chapitre III

*Hydrogénolyse d'un complexe amidinate de cuivre pour la formation d'une couche conductrice en voie liquide et remplissage de vias*







La métallisation d'interconnexion 3D est actuellement un des challenges technologiques des industries du domaine de la microélectronique. En effet, les méthodes en phase vapeur (PVD, CVD, ...) ne conduisent pas à la formation d'un film de cuivre conforme le long des parois et en fond de vias du fait de l'architecture 3D du substrat. Par conséquent, afin de lever ce verrou technologique, de nouvelles méthodes de dépôts sont recherchées. C'est notamment le cas de l'ALD qui permet la formation d'une couche barrière et d'une couche conductrice dans des vias à fort rapport d'aspect présentant une ouverture de l'ordre de 1 à 50  $\mu\text{m}$  et une profondeur pouvant aller jusqu'à 360  $\mu\text{m}$ .<sup>1</sup> Depuis quelques années, une nouvelle méthode se déroulant entièrement en voie liquide à partir de précurseurs organométalliques ou de coordination a vu le jour au cours de collaborations entre STMicroelectronics et le Laboratoire de Chimie de Coordination, il s'agit de l'OMCLD (OrganoMetallic Chemical Liquid Deposition).<sup>2,3</sup> Comme son nom l'indique, elle s'apparente à la MOCVD, méthode mettant en jeu un complexe métallique qui se décompose à haute température (300-500°C) afin de libérer les atomes métalliques vaporisés. Ces derniers se condensent ensuite sur le substrat à métalliser pour former un film métallique. Le coût énergétique (appareillages et maintenances) pour réaliser des dépôts par MOCVD ou par ALD est cependant fort élevé. Dans le cas de l'OMCLD, bien que le précurseur soit un complexe métallique, cette méthode se déroule dans un environnement liquide constitué par un solvant et nécessite par conséquent des températures plus douces que celles requises pour la MOCVD. Par ailleurs, cette technique en voie liquide ne nécessite pas de hautes températures, de vide secondaire ni de vaporisation du précurseur, permettant ainsi d'amoindrir les contraintes technologiques. Les températures douces requises étant dictées par les propriétés physico-chimiques des précurseurs utilisés, le choix de celui-ci revêt de ce fait une importance capitale. Au cours d'études précédentes, les choix se sont tout d'abord portés sur un précurseur de cuivre issus de la famille des complexes amidinate, et que nous avons déjà présenté dans le premier chapitre. Il s'agit du N,N'-diisopropylacetamidinate de cuivre (I), noté CuAmd (figure I-1). Le complexe de manganèse, MnAmd<sub>2</sub>, présenté dans le second chapitre appartient lui aussi à cette famille des complexes amidinate, ces deux complexes étant constitués du même ligand amidinate.<sup>4</sup>

Il a été montré que l'hydrogénolyse du précurseur CuAmd dans le toluène conduit à une métallisation des parois du réacteur et de tout substrat, immergé dans le milieu liquide, présent au cours de la réduction du Cu(I) en Cu(0). Typiquement, un film métallique de cuivre d'une épaisseur d'environ 100 nm peut être obtenu pour une hydrogénolyse effectuée dans le toluène sous 3 bars de dihydrogène et à une température



de 110°C, le précurseur CuAmd étant introduit dans le réacteur à une concentration de  $[\text{CuAmd}] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ .

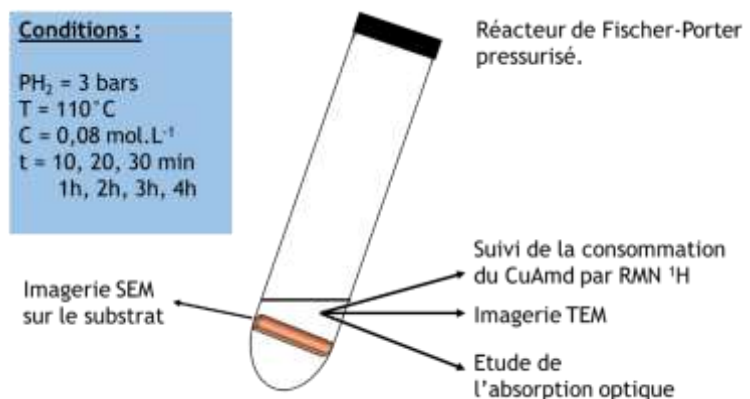
Après avoir étudié et optimisé la formation d'une couche barrière de silicate de manganèse, nous allons désormais étudier le mécanisme de construction du film de cuivre afin d'en comprendre les éléments essentiels pour optimiser le dépôt de la couche conductrice. Ces méthodes seront ensuite appliquées à la métallisation d'interconnexions 3D afin de former une seed layer de cuivre conforme au sein des vias. Un remplissage des vias sera par la suite effectué à partir d'un dépôt électrochimique de cuivre.

## I- Etude du mécanisme de dépôt de cuivre par hydrogénolyse d'un complexe amidinate de cuivre

La réalisation « classique » d'un dépôt de cuivre par OMCLD consiste à introduire sous atmosphère inerte une solution de toluène contenant le précurseur CuAmd à une concentration de  $[\text{CuAmd}] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$  dans une bouteille de Fischer-Porter, une verrerie résistante à la pression. Un substrat  $\text{MnSi}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2/\text{Si}$  de dimension 2 x 1 cm est immergé dans le milieu contenu dans le réacteur. Ce dernier est mis sous vide afin de chasser l'argon, et du dihydrogène est alors introduit à une pression  $p_{\text{H}_2} = 3 \text{ bars}$ . Le réacteur est ensuite plongé dans un bain d'huile chauffé à  $T = 110^\circ\text{C}$  pendant une durée de 2h. Afin d'étudier le mécanisme de construction du film de cuivre par OMCLD, nous nous sommes focalisés sur ces conditions de dépôts connues et dont nous savons pertinemment qu'elles conduisent à l'obtention d'une couche de cuivre de 100 nm.

Pour cela, cette même expérience a été réalisée à sept reprises, et interrompue par un refroidissement rapide du réacteur à l'issue de durées variables : 10, 20, 30 minutes, 1, 2, 3, 4h. Plusieurs analyses ont été réalisées pour chacune de ces expériences. La première est l'imagerie SEM (Scanning Electron Microscopy),

qui va nous permettre de visualiser la microstructure du dépôt afin de suivre visuellement



**Schéma III-1 :** Etude de la construction du film de cuivre par OMCLD.





la construction du film sur le substrat. Les trois autres analyses vont servir à caractériser le milieu liquide au cours de la réaction. Le suivi de la consommation du précurseur CuAmd sera réalisé par RMN  $^1\text{H}$  pour chacune de ces expériences et c'est pourquoi ces dernières ont été spécifiquement réalisées dans le toluène- $d^8$ . De plus, comme une coloration rougeâtre du milieu liquide est observée au cours du dépôt de cuivre par OMCLD, nous soupçonnons la présence de particules de cuivre dans le milieu au cours de la formation du film métallique. Afin de caractériser ces objets, une goutte du milieu liquide environnant sera prélevée et déposée sur une grille de microscopie afin d'effectuer des observations en microscopie électronique à transmission. Et enfin, toujours dans le but de caractériser ces objets, une analyse d'absorption optique sera réalisée à partir du milieu liquide présent en fin de réaction (schéma III-1).

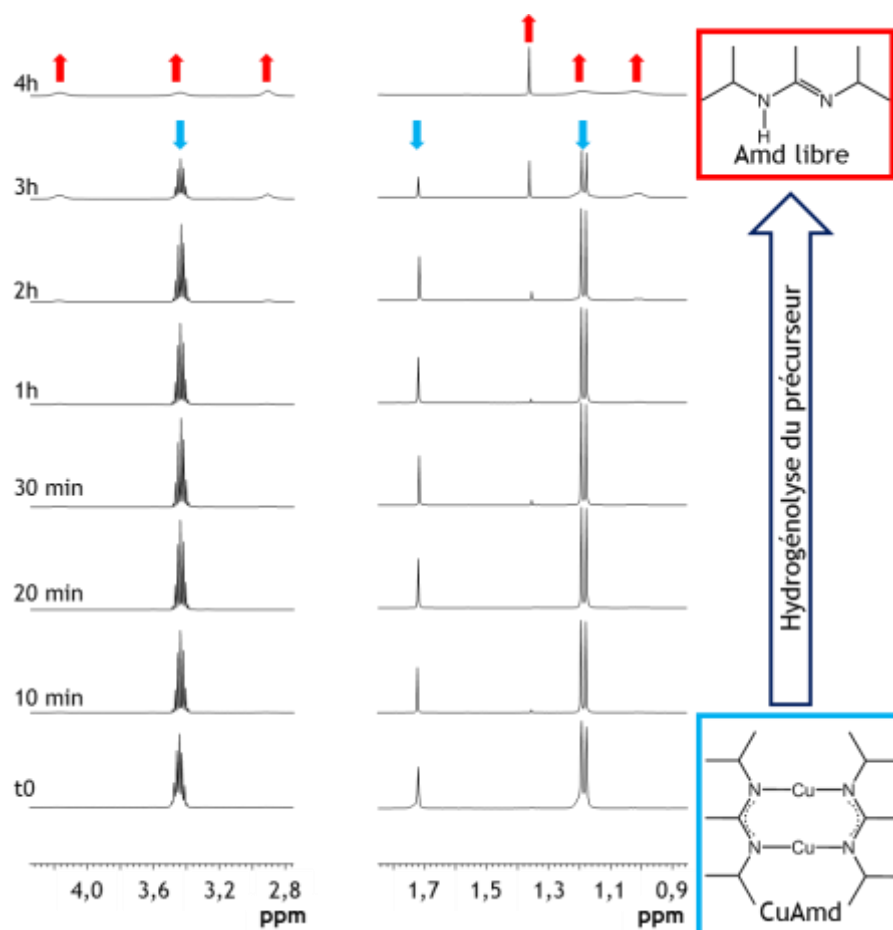
### I.1- Suivi de la consommation du précurseur au cours du temps par RMN $^1\text{H}$

Au cours de l'hydrogénolyse du précurseur di-nucléaire CuAmd, les ligands amidinate coordonnés sur les atomes de cuivre métallique captent un atome d'hydrogène sous l'action du dihydrogène dissous dans le solvant.<sup>5</sup> Au cours de cette étude, le spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 298 K, toluène- $d^8$ ) du précurseur CuAmd constitue notre spectre de référence où les signaux de ces différents groupements sont localisés à :  $\delta = 3,44$  ppm (septuplet, 4H,  $^3\text{J} = 6,2$  Hz) pour les groupements CH des groupements isopropyles  $^i\text{Pr}$  ;  $\delta = 1,72$  ppm (singulet, 6H) pour les groupements  $\text{CH}_3$  portés par les carbones quaternaires des fonctions amidine ;  $\delta = 1,19$  ppm (doublet, 12H,  $^3\text{J} = 6,2$  Hz) et  $\delta = 1,18$  ppm (doublet, 12H,  $^3\text{J} = 6,2\text{Hz}$ ) pour les groupements  $\text{CH}_3$  des groupements isopropyles  $^i\text{Pr}$  (figure III-1 (t0)).

Au fur et à mesure que le précurseur est consommé au cours de l'hydrogénolyse, les signaux de ces différents groupements disparaissent alors qu'apparaissent les signaux du ligand amidine libre, Amd. Cette étude nous indique qu'à l'issue d'une durée de 4h, l'hydrogénolyse du CuAmd effectuée dans ces conditions est complète, et expérimentalement, un dépôt métallique de cuivre recouvre le substrat ainsi que les parois immergées du réacteur. Seule de l'amidine libre est présente dans le milieu réactionnel après 4h de réaction, comme en témoigne le spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, 298K, toluène- $d^8$ ) obtenu en fin de réaction où les différents signaux de l'amidine sont observés à :  $\delta = 4,17$  ppm (singulet large, 1H) et  $\delta = 3,45$  ppm (singulet large, 1H) pour les groupements CH des groupements isopropyles  $^i\text{Pr}$  ;  $\delta = 2,91$  ppm (singulet large, 1H) pour le groupement NH ;  $\delta$



= 1,36 ppm (singulet, 3H) pour le groupement  $\text{CH}_3$  porté par le carbone quaternaire de l'amidine ;  $\delta = 1,18$  ppm (singulet large, 6H) et  $\delta = 1,02$  ppm (singulet large, 6H) pour les groupements  $\text{CH}_3$  des groupements isopropyles  $^i\text{Pr}$  (figure III-1 (4h)). Bien que la réaction soit totale après 4h de chauffage, l'observation de l'ensemble de ces spectres RMN  $^1\text{H}$  révèle toutefois que la consommation du précurseur s'accélère à partir de 2h de réaction (figure III-1).

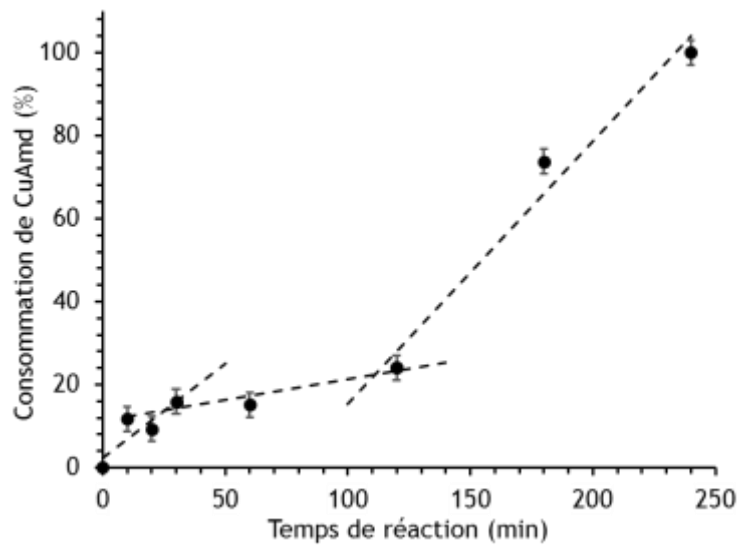


**Figure III-1** : Suivi de la consommation du précurseur et de la libération de l'amidine par RMN  $^1\text{H}$ .

En effet, en se référant aux intégrations des signaux correspondants aux groupements méthyles portés par le carbone central de la fonction amidine pour les espèces CuAmd et Amd libre, nous sommes en mesure de déterminer le pourcentage de précurseur consommés au cours de la réaction (figure III-2). D'après ces données expérimentales, il semble que la consommation du précurseur suive 3 régimes cinétiques différents : une première phase de consommation rapide pendant les 30 premières minutes, suivi d'une phase où la concentration du précurseur reste globalement la même



entre 30 minutes et 2h de réaction, et enfin une dernière phase de consommation rapide du précurseur jusqu'à sa totale conversion à l'issue de 4h de réaction.

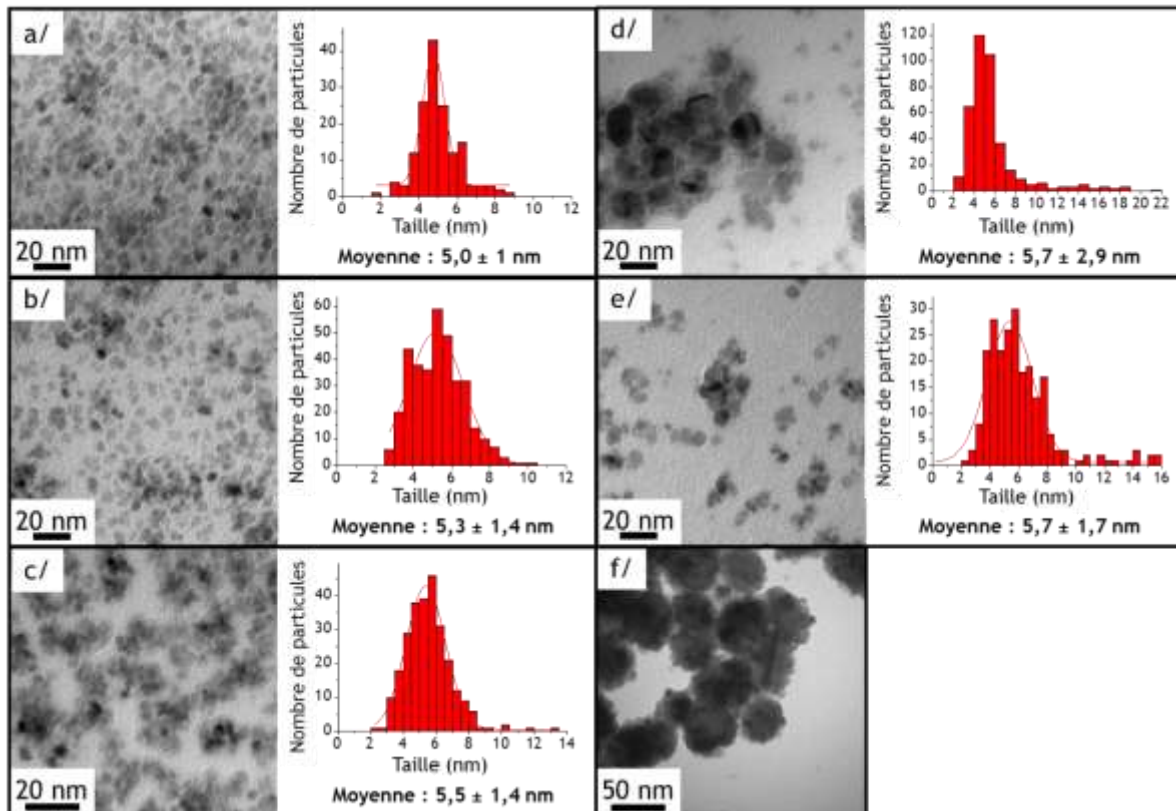


*Figure III-2 : Consommation du CuAmd en fonction du temps de réaction.*

Cependant, l'hydrogénolyse du précurseur au cours de cette réaction ne conduit pas directement à la formation d'un film métallique. En effet, dès les premiers instants à 110°C, une coloration rougeâtre du milieu réactionnel est observée, laissant suggérer la présence de nanoparticules de cuivre.

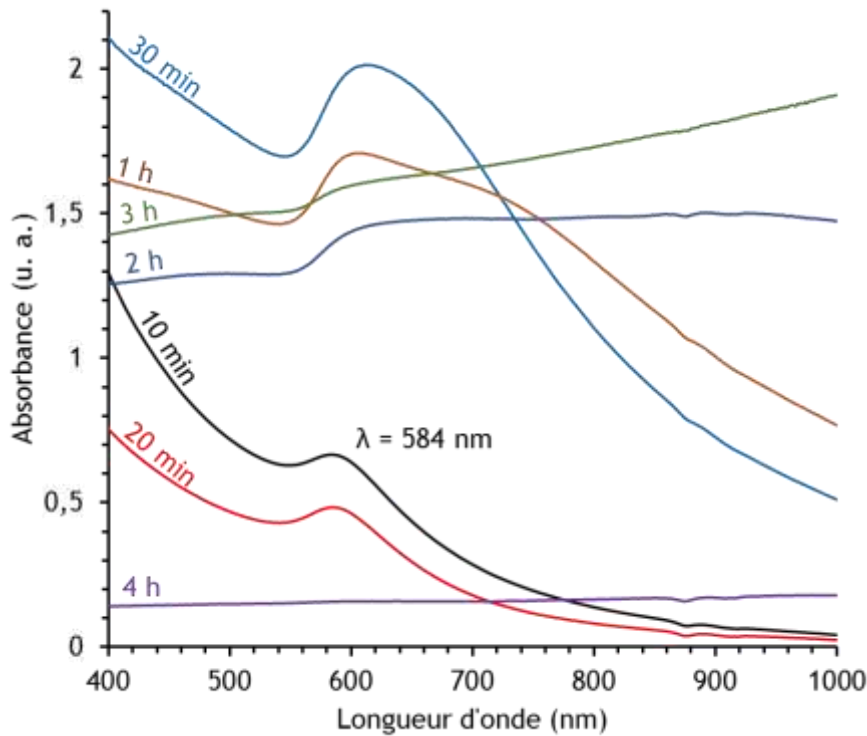
### **I.2- Identification d'une étape de formation de nanoparticules**

La présence de nanoparticules de cuivre au cours des différents temps de décomposition du précurseur semble être une étape du mécanisme de formation du dépôt sur le substrat. Des observations microscopiques ont été réalisées et couplées à une étude de l'absorption optique du milieu liquide environnant. En effet, les nanoparticules de cuivre présentent une signature optique particulière, la résonance plasmonique de surface, dont l'étude détaillée sera exposée dans le prochain chapitre, et qui va ici nous permettre de les identifier.



**Figure III-3 :** Observations en TEM des objets présents en solution après : (a) 10 min ; (b) 20 min ; (c) 30 min ; (d) 1h ; (e) 2h ; (f) 3h de réaction.

Après seulement 10 minutes de réaction, des nano-objets sont présents en solution, ces derniers présentant une taille moyenne de l'ordre de 5 nm (figure III-3). Bien que leurs tailles moyennes évoluent peu entre 10 minutes et 2h de réaction, nous observons toutefois une agglomération de ces objets en microscopie à transmission à partir d'un temps de réaction de 20 minutes. De plus, après 1h de réaction, des objets présentant une taille de l'ordre de 20 nm sont observés et sont entourés d'objets plus petits (figure III-3 (d)). Cependant, les clichés de microscopie ne donnent une information que sur la taille et la morphologie des objets mais pas sur leurs comportements en solution. Les observations microscopiques, réalisées sur un état figé du système lors du dépôt par goutte de la solution colloïdale sur la grille, sont à relier avec les analyses d'absorption optique effectuées en solution.



**Figure III-4 :** Spectres UV-Visible du milieu réactionnel suivant différentes durées de réaction.

Pour les nano-objets de cuivre présents lors des 10 premières minutes de réaction, le maximum de la bande de résonance plasmonique est localisée à  $\lambda = 584$  nm (figure III-4). Par la suite, ce maximum évolue vers les plus grandes longueurs d'onde et la bande plasmonique s'élargit au fur et à mesure de la réaction. Ces nano-objets finissent par absorber sur toute la gamme au bout de 3h. Il y a une corrélation directe entre les observations de plus gros objets en TEM et les observations d'une absorption accrue en spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus au cours de ces analyses témoignent de la présence d'objets de plus en plus gros dans le milieu qui vont diffuser de plus en plus au cours du dépôt.<sup>6,7,8</sup> A partir de 30 min de réaction, le phénomène de diffusion de la lumière contribue, en plus de l'absorption, aux réponses optiques obtenues expérimentalement. En effet, des objets très diffusifs de l'ordre de 50 nm sont observés en microscopie en transmission (figure III-3 (f)) et ces derniers absorbent sur toute la gamme analysée entre 400 et 1000 nm après 3h de réaction (figure III-4). La forte absorbance observée aux grandes longueurs d'onde est à imputer au phénomène de diffusion. Par ailleurs, à l'issue de 4h de réaction, plus aucun objet n'est observé en TEM et aucune espèce dans le milieu n'absorbe puisque les objets devenus trop gros ont précipité.



L'évolution de la densité optique suit la cinétique de décomposition du précurseur. Jusqu'à 30 minutes de réaction, le précurseur se décompose et crée de petits objets en solution, augmentant la concentration de ces derniers dans le milieu liquide. Après 1 h de réaction, la densité optique entre 400 et 700 nm chute, ce qui rend compte d'une diminution de la concentration des petits objets qui s'agglomèrent. De plus gros objets sont formés et ces derniers contribuent à une augmentation de la densité optique entre 700 et 1000 nm du fait du phénomène de diffusion qui se met en place en leur présence.

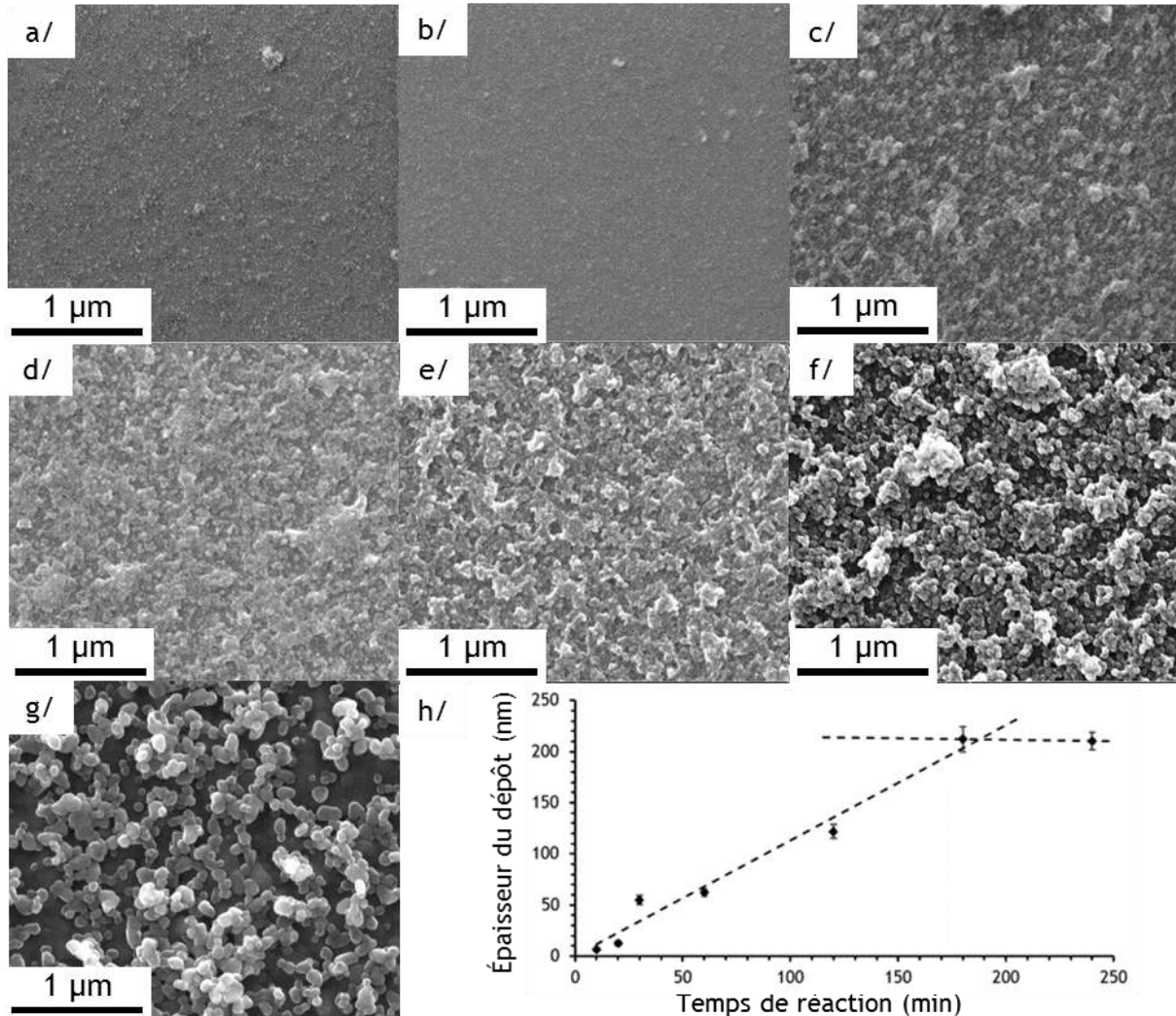
Ces résultats indiquent qu'il se forme des objets de taille moyenne 5 nm dès les premières minutes et peuvent être reliés à une première phase de consommation rapide du précurseur CuAmd comme cela a été observé au cours des analyses RMN  $^1\text{H}$ . Puis, entre 20 min et 2h de réaction, ces objets vont commencer à s'agglomérer entre eux pour conduire à quelques nano-objets d'environ 20 nm, ce phénomène se déroulant pendant une phase de latence dans la consommation du CuAmd. Pendant cette phase, nous sommes en présence d'un équilibre entre les particules en solution et les particules déposées. La consommation lente du précurseur doit assurer une concentration quasiment constante du nombre de particules en solution. Dès que ces particules métastables se déposent, de nouvelles sont créées. Enfin, après 3h de réaction, c'est-à-dire en pleine phase de consommation du CuAmd, de très gros objets sont observés en milieu liquide, et ces derniers diffusent énormément, conduisant ainsi à une augmentation de la densité optique aux grandes longueurs d'onde. Pendant cette dernière phase, le précurseur est consommé rapidement et vient participer à une croissance rapide des objets présents à ce moment-là dans le milieu colloïdal. A ce stade, une hypothèse pourrait être émise quant à un effet catalytique des nano-objets de cuivre<sup>9,10</sup> présents dans le milieu, sur la réduction du précurseur CuAmd, ce qui participerait à une consommation plus rapide de ce dernier à partir de 2h de réaction.

### **I.3- Cinétique de construction de la couche conductrice sur le substrat**

Comme il l'a été dit, la construction du film métallique de cuivre présent sur le substrat immergé a été suivie par des observations en SEM et une étude de l'épaisseur de cuivre déposé (sans recuit ultérieur) a été réalisée par profilométrie. D'après les observations en SEM (figure III-5) de la face du substrat, qui était présentée vers le bas dans le réacteur, des particules se sont déposées sur celui-ci après seulement 10 min de réaction. A partir de 30 min, de petits amas de particules sont observés à la surface du



substrat, alors qu'en fin de réaction (3h) de plus grands amas se sont déposés. Par conséquent, on retrouve sur le substrat les objets que nous avons identifiés en solution pour chacune des différentes durées de réaction.



**Figure III-5** : Observations du dépôt en SEM après : (a) 10 min ; (b) 20 min ; (c) 30 min ; (d) 1 h ; (e) 2 h ; (f) 3 h ; (g) 4 h de réaction ; (h) Epaisseur du dépôt en fonction du temps de réaction.

Par ailleurs, la croissance du dépôt se déroule de manière linéaire au cours du temps (figure III-5 (h)) et s'interrompt au bout de 3h de réaction (entre 3 et 4h de réaction, l'épaisseur du dépôt n'évolue pas). Nous pouvons également remarquer que les épaisseurs du dépôt après 10 et 20 min sont respectivement de  $6,8 \pm 1,1$  nm et de  $12,6 \pm 2,6$  nm et correspondent à une, puis deux couches de particules, ces dernières ayant une taille moyenne d'environ 5 nm (figure III-3 a et b). Ces résultats sont bien en accord avec les observations précédentes menées au sein du milieu liquide. De plus, en fin de réaction,



plus les nano-objets deviennent massifs et drainent les atomes métalliques au cours de la consommation finale rapide du CuAmd, moins ils participent à la construction du film métallique et précipitent au fond du réacteur. Un dépôt de bien meilleure qualité est obtenu entre 1 et 3h de réaction, puisque les amas de cuivre déposés, plus petits, sont intimement plus liés qu'après 4h de réaction comme en attestent les observations réalisées en SEM (figure III-5). Entre 3 et 4h de réaction, le CuAmd est complètement consommés et plus aucun objet n'est présent en solution, stoppant ainsi la construction du film. Sur la figure III-5 (g), les grains de cuivre observés sont plus gros que ceux présents sur la figure III-5 (f). Ainsi, l'existence d'un phénomène de recristallisation du dépôt de cuivre à 110°C dans le toluène est mise en évidence lorsque le film de cuivre n'est plus alimenté en particules.

L'ensemble des analyses et des observations menées sur le milieu liquide environnant et sur le dépôt lui-même a permis de mettre en lumière les phénomènes qui participent à la construction du film métallique.

#### **I.4- Mécanisme de dépôt par OMCLD**

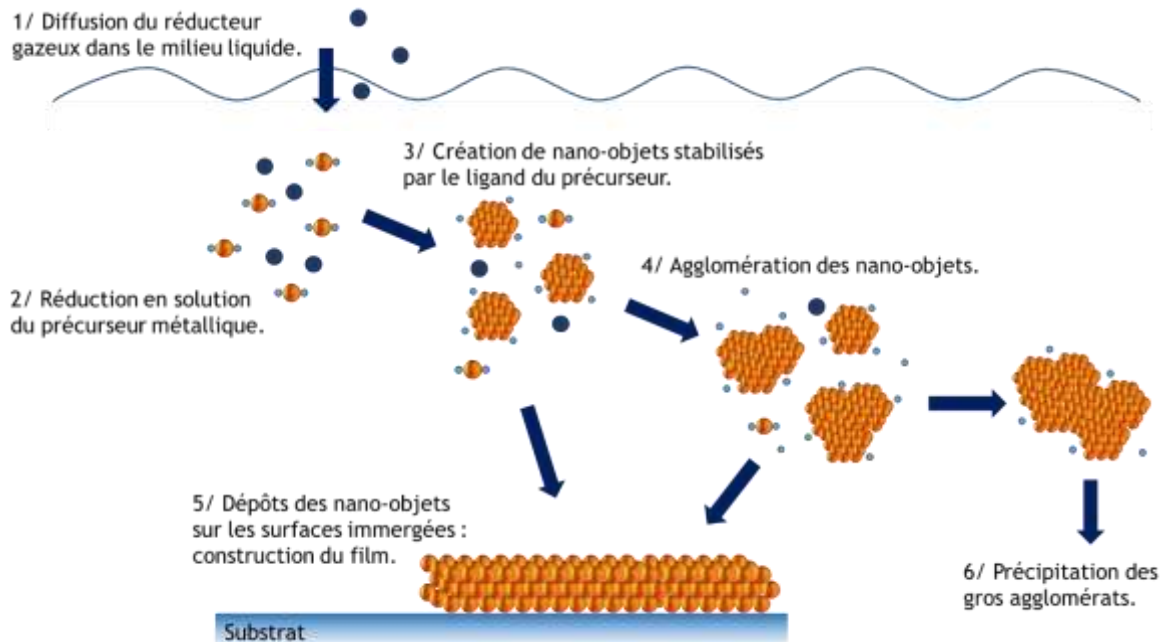
Dès les premiers instants de l'hydrogénolyse du CuAmd réalisée à 110°C en milieu liquide, des nano-objets de cuivre d'environ 5 nm sont créés dans le milieu environnant au cours d'une première phase de consommation rapide du précurseur métallique. Dès leurs créations, ces objets commencent à s'agglomérer et à se déposer par « paquets » sur toutes les surfaces immergées à leur contact. Un « déstockage » des particules de cuivre sur les parois du réacteur et sur le substrat à métalliser se produit et conduit à une croissance linéaire du dépôt. Les ligands amidine, issus de l'hydrogénation du CuAmd sont les seules espèces organiques présentes dans le milieu qui pourraient participer à la stabilisation des nano-objets créés. Cependant, ces objets s'agglomèrent, traduisant de ce fait une plus faible interaction métal-ligand relativement à l'interaction métal-métal. Les atomes de surface de ces nano-objets se stabilisent d'un point de vue énergétique lorsqu'ils sont en interaction avec la surface sur laquelle ils se déposent. La présence dans le milieu d'un ligand suffisamment fort pour créer des nano-objets mais trop faible pour éviter leur agglomération est à l'origine de la création du film métallique. Une fois déposés, les objets métastables ne peuvent repartir en solution puisque leur énergie totale de surface est abaissée par les interactions avec le substrat sur lequel ils reposent. Ainsi, au cours d'une deuxième phase de consommation modérée du précurseur, les nano-objets





présents sont drainés vers les surfaces immergées où ils se déposent. Enfin, dans une dernière phase de consommation accélérée du précurseur entre 3 et 4h de réaction (figure III-1), dont l'origine peut être catalytique, les objets en solution ont une croissance prononcée et finissent par précipiter au fond du réacteur, ne participant pas ainsi au dépôt. Il est possible que ce phénomène soit amplifié par une concentration croissante de ligands stabilisants l'amidine issus de l'hydrogénation du précurseur. En effet, la quantité de ligand étant plus importante en fin de réaction, ces derniers sembleraient permettre, bien qu'étant des ligands faibles, d'apporter par leur nombre un effet stabilisant permettant la croissance de plus gros objets en solution.

Pour nous résumer, la transformation du précurseur CuAmd en film métallique passe par une étape intermédiaire clé : la création de nanoparticules stabilisées par un ligand faible issu de l'hydrogénation du précurseur. Au cours de ce dépôt, c'est l'instabilité de l'interaction métal-ligand qui est à l'origine du dépôt de nanoparticules sur les surfaces immergées qui s'organisent alors en film métallique. Ce dépôt a lieu sans retour possible des objets déposés en solution, la force de la liaison métal-métal l'emportant sur la force de la liaison métal-ligand (schéma III-2).



**Schéma III-2** : Détails des étapes de dépôt chimique en phase liquide d'un film à partir d'un précurseur métallique (OMCLD).



Le mécanisme de dépôt d'un film métallique par OMCLD étant désormais élucidé, des optimisations de ce dépôt ont été recherchées au travers de deux plans d'expériences réalisés en collaboration avec STMicroelectronics.

## **II- Optimisation des conditions de dépôt de la couche conductrice de cuivre**

Afin d'améliorer le dépôt métallique de cuivre, d'un point de vue de la conductivité, de la microstructure et de l'épaisseur, un premier plan d'expériences a été réalisé en collaboration avec STMicroelectronics à Tours. Celui-ci a pour objectif de déterminer les paramètres qui dictent le déroulement du dépôt de cuivre et les optimiser en vue d'un développement industriel.

### **II.1- Détermination des paramètres influents sur le dépôt de cuivre**

Au cours de la métallisation des substrats par OMCLD, 4 paramètres peuvent de premier abord avoir une influence sur le dépôt de cuivre. Ces paramètres, appelés paramètres d'entrée par la suite, sont : la pression en dihydrogène  $p_{H_2}$ , la température  $T$ , la concentration du précurseur dans le solvant  $[CuAmd]$  et la durée du dépôt  $t$ . Une première matrice d'expériences a été réalisée en prenant en compte les variations de chacun de ces paramètres dans une gamme de valeurs préalablement définies. Les paramètres d'entrée du point central désigné pour ce plan d'expériences, et préalablement connu au sein du laboratoire, sont les suivants : une pression  $p_{H_2}$  de 3 bars, une température  $T$  de  $110^\circ C$ , une concentration  $[CuAmd]$  de  $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ , et une durée de 2h.

Limité par les performances de la verrerie, nous avons choisis de faire varier le paramètre  $p_{H_2}$  entre 2 et 4 bars. Les diverses expériences étant conduites dans l'anisole dont la température d'ébullition est de  $155,5^\circ C$  sous pression atmosphérique, nous avons choisis de faire varier le paramètre température entre  $90$  et  $130^\circ C$ . La variation du paramètre concentration  $[CuAmd]$  a été choisie entre  $0,04$  et  $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ . Enfin, nous avons vu au cours de l'étude sur la détermination du mécanisme de l'OMCLD, qu'après 3h de réaction dans les conditions du point central, les objets formés ne participaient plus à la construction du film métallique puisqu'ils précipitaient. Par conséquent, dans le cadre



du plan d'expériences, il a été choisi de faire varier la durée  $t$  de dépôt entre 1 et 3h. Une fois les dépôts réalisés sur des substrats présentant une couche barrière préalablement formée, ces derniers ont été recuits à  $300^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère réductrice afin de recristalliser le cuivre.

Comme nous avons arrêté notre choix sur 4 paramètres d'entrée, une matrice de 16 expériences a été réalisée afin de prendre en compte les variations des différents paramètres. A l'issue de ces dépôts, 4 paramètres pertinents, appelées paramètres de sortie ont été choisis afin de pouvoir comparer les dépôts obtenus suivant les différentes conditions de synthèse. Les paramètres de sortie retenus sont : la microstructure qui sera évaluée par des observations microscopique en SEM, la résistivité mesurée par la technique des 4 pointes, l'épaisseur mesurée par profilométrie et l'adhérence évaluée par scotch test. L'ensemble des résultats de ce premier plan d'expériences est répertorié dans le tableau III-1.

	Paramètres d'entrée				Paramètres de sortie			
	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	[CuAmd] ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\text{pH}_2$ (bar)	t (h)	Microstructure	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{m}$ )	Epaisseur (nm)	Adhérence
Point central	110	0,056	3	2	film complet	$5,3 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-9}$	$111 \pm 9$	OK
	110	0,056	3	2	film complet	$5,3 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-9}$	$99 \pm 4$	OK
Q1	90	0,04	2	1	absence de dépôt			
	90	0,04	2	3	présence de trous	$1,8 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-8}$	$99 \pm 5$	OK
	90	0,04	4	1	absence de dépôt			
	90	0,04	4	3	présence de trous	$9,4 \cdot 10^{-8} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$64 \pm 1$	OK
Q2	90	0,12	2	1	absence de dépôt			
	90	0,12	2	3	absence de dépôt			
	90	0,12	4	1	absence de dépôt			
	90	0,12	4	3	absence de dépôt			
Q3	130	0,04	2	1	présence de trous	$3,4 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-8}$	$52 \pm 2$	OK
	130	0,04	2	3	présence de trous	$6,7 \cdot 10^{-7} \pm 9 \cdot 10^{-8}$	$61 \pm 5$	OK
	130	0,04	4	1	plots de cuivre disjoints		$76 \pm 14$	OK
	130	0,04	4	3	plots de cuivre disjoints		$64 \pm 2$	OK
Q4	130	0,12	2	1	présence de trous	$5,2 \cdot 10^{-8} \pm 7 \cdot 10^{-9}$	$58 \pm 7$	OK
	130	0,12	2	3	film complet	$4,4 \cdot 10^{-8} \pm 4 \cdot 10^{-9}$	$102 \pm 8$	OK
	130	0,12	4	1	film complet	$3,1 \cdot 10^{-8} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$121 \pm 4$	décollement
	130	0,12	4	3	film complet	$3,3 \cdot 10^{-8} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$132 \pm 7$	décollement

Tableau III-1 : Résultats du plan d'expériences n° 1.

Le point central ( $\text{pH}_2 = 3$  bars ;  $T = 110^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{CuAmd}] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $t = 2\text{h}$ ) a été répété 2 fois et conduit aux mêmes observations. La microstructure du film de cuivre est constituée de grains fondus les uns aux autres (figure III-6 (a)) ce qui assure une faible résistivité du dépôt (seulement 3 fois plus élevée que la résistivité du cuivre massif qui est



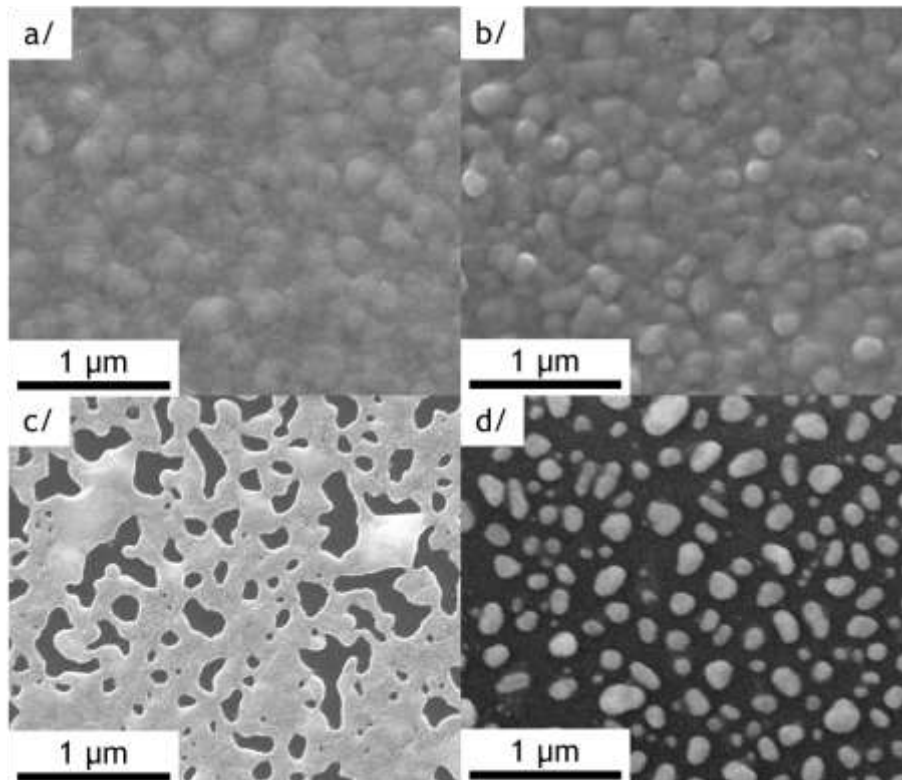
de  $\rho_{\text{cuivre massif}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ). De plus, le dépôt obtenu dans ces conditions ne se décolle pas et présente une épaisseur de l'ordre de 100 nm. Les résultats de ce premier plan d'expériences vont être commentés par série de quatre expériences ayant en commun la température et la concentration du précurseur.

Dans la série Q1, réalisée à  $T = 90^\circ\text{C}$  et pour  $[\text{CuAmd}] = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , seules deux expériences sur 4 aboutissent à des dépôts présentant des trous dans leurs microstructures, conduisant de ce fait à une résistivité plus élevée qu'un dépôt obtenu dans les conditions du point central. Bien que le film présente des trous, l'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 100 nm dans un des cas, ce qui laisse supposer une croissance du film de cuivre perpendiculaire à la surface à métalliser à partir de premiers objets de cuivre déposés.

La série Q2 réalisée à plus forte concentration,  $T = 90^\circ\text{C}$  et  $[\text{CuAmd}] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  n'a pas donné lieu à des dépôts. Seul des précipités ont été obtenus et n'ont pas conduit à une métallisation. Comme 6 expériences sur 8 des séries Q1 et Q2 n'ont pas abouti à des dépôts, il semblerait qu'une température de  $90^\circ\text{C}$  soit une température de réaction trop faible pour donner lieu à une métallisation.

Dans la série Q3, réalisée à  $T = 130^\circ\text{C}$  et  $[\text{CuAmd}] = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , les expériences ont bien conduit à la formation de films, mais ces derniers sont peu épais et cette constatation peut être reliée à une faible concentration du précurseur. Dans cette série, 2 dépôts présentent des trous ce qui explique leurs fortes résistivités alors que les deux autres sont constitués de plots de cuivre disjoints ne permettant pas la libre circulation des électrons (figure III-6 (c) et (d)).

Dans la série Q4, réalisée à  $T = 130^\circ\text{C}$  et  $[\text{CuAmd}] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 3 films sur 4 sont complets (figure III-6 (b)) dont 2 présentent une épaisseur supérieure à 100 nm ce qui explique la faible résistivité de ces dépôts qui est seulement 2 fois celle du cuivre massif. La présence de trous dans le premier film de cette série est à imputer à la durée du dépôt qui est dans ce cas de 1h, puisqu'un dépôt réalisé dans les mêmes conditions après 3h de réaction conduit à l'obtention d'un film de cuivre complet. L'ensemble des dépôts réalisés au cours de ce plan d'expérience sont adhérents hormis les deux derniers qui sont aussi les plus épais.



*Figure III-6 : Observations en SEM de la microstructure : (a) du point central ; (b) d'un film complet ; (c) d'un dépôt présentant des trous ; (d) d'un dépôt constitué de plots de cuivre disjoints.*

Des résultats obtenus pour les différentes séries, nous avons pu en déduire des informations concernant la genèse des nano-objets en fonction des différentes conditions de synthèse. Nous avons vu qu'il était nécessaire d'avoir de petits objets en solutions (d'une taille de l'ordre de 5 nm) pour conduire à un dépôt. En effet, il a été montré que lorsque ces objets sont d'une taille trop importante, ils précipitent et ne participent pas à la construction du film métallique. La première information apportée par ce plan d'expériences est que pour avoir un dépôt, la solution réside dans un ajustement des paramètres températures et concentration.

En effet, pour une haute température et une haute concentration (cas de la série Q4), un grand nombre de *nucléi* est généré du fait de la température. Le phénomène de nucléation prend le dessus sur le phénomène de croissance des particules.<sup>11</sup> Dans de telles conditions, le système va plutôt avoir tendance à créer de nouveaux objets plutôt que de faire croître ceux déjà présents. La seule espèce présente dans le milieu et capable de stabiliser les objets est l'amidine issue de la décomposition du précurseur. Seulement, nous avons vu que ce ligand était un mauvais ligand pour le cuivre, les nanoparticules vont



chercher à réduire la frustration électronique de leurs atomes de surface. La recherche d'une stabilisation énergétique conduit les particules de cuivre à se déposer sur les surfaces immergées participant de ce fait à la formation du film métallique. De plus, pour que ce film soit complet, il est nécessaire d'avoir suffisamment de matière disponible d'où l'importance d'une forte concentration du précurseur. En effet, pour une forte température et une faible concentration, bien que le phénomène de nucléation l'emporte sur la croissance, le film de cuivre se forme (cas de la série Q3) mais il est incomplet du fait du manque de matière.

A l'inverse, pour de faibles températures, c'est le phénomène de croissance qui l'emporte sur la nucléation. Dans de telles conditions, le système va tendre vers la croissance des particules déjà formées plutôt que d'en créer de nouvelles. En effet, dans le cas de la série Q1, des dépôts sont obtenus après 3h de réaction mais les films sont incomplets du fait de la trop faible quantité de matière disponible. Par contre, l'association d'une faible température avec une forte concentration va favoriser la croissance et conduire à l'obtention de gros objets, du fait de la quantité de matière disponible, qui vont précipiter et ne participeront pas au dépôt. C'est le pire cas de figure qui se produit ainsi au cours de la série Q2 et qui ne conduit à aucun dépôt.

Contrairement à la CVD qui décompose le précurseur par une destruction des ligands, ce procédé de métallisation en conditions douces, permet de dé-coordonner le ligand du précurseur sans rompre la liaison C-N de l'amidine. Il repose sur un subtil équilibre entre la formation de nano-objets métastables et leur déstockage sur une surface, leurs permettant ainsi d'abaisser leur énergie de surface.

De plus, l'interprétation des résultats de ce premier plan d'expériences par un traitement informatique (DesignExpert®) au sein du site de STMicroelectronics à Tours a permis d'identifier les paramètres température et concentration comme étant les deux paramètres les plus influents pour les réponses résistivité, épaisseur et microstructure. Une expérience de mesures de la pression (à températures égales) de dihydrogène réellement consommé au cours du dépôt du point central révèle une chute de pression du réacteur de seulement 0,2 bars. Cette expérience vient confirmer les conclusions du logiciel DesignExpert® attestant que la pression en dihydrogène n'est pas un des paramètres influents (dans la gamme de variation choisie) pour les réponses microstructure, résistivité et épaisseur. A la lumière du mécanisme de dépôt supposé (en accord avec les expériences réalisées jusqu'à présent), un nouveau plan d'expérience a



été réalisé afin de déterminer les paramètres d'entrée conduisant à un dépôt le moins résistif possible.

## II.2- Recherche d'un point de fonctionnement optimal

Compte tenu des résultats obtenus au cours du premier plan d'expériences, nous avons choisi pour ce deuxième plan, de fixer les paramètres d'entrée pression  $p_{H_2}$  à 2 bars et durée  $t$  à 2h. En effet, une pression de 2 bars représente une quantité de dihydrogène suffisante pour mener à son terme l'hydrogénolyse du CuAmd et une durée de 2h semble être un bon compromis. Pour les deux paramètres d'entrée restants, nous avons choisis de les faire varier entre  $110^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$  en ce qui concerne la température  $T$ , et entre  $0,04\text{ mol.L}^{-1}$  et  $0,10\text{ mol.L}^{-1}$  pour ce qui est de la concentration du précurseur CuAmd. Ces gammes de variation ont été choisies afin de s'assurer que tous les points de ce nouveau plan d'expériences conduiront à un dépôt. Les paramètres d'entrée pour le nouveau point central sont donc les suivants :  $p_{H_2}^{\text{fixe}} = 2\text{ bars}$  ;  $T = 120^\circ\text{C}$  ;  $[\text{CuAmd}] = 0,07\text{ mol.L}^{-1}$  ;  $t^{\text{fixe}} = 2\text{h}$ . La nouvelle matrice d'expériences a été conçue pour prendre en compte les effets quadratiques mis en évidence au cours du plan précédent. En effet, le dépôt par OMCLD est un phénomène quadratique (non linéaire) puisqu'une fois que les particules se sont déposées ou ont précipitées, le dépôt ne peut plus croître. L'ensemble des résultats de ce second plan d'expériences est consigné dans le tableau III-2.

Le point central a été répété 8 fois et certaines différences apparaissent. En effet, des dépôts pourtant réalisés dans les mêmes conditions ne conduisent pas tous à un film complet puisque dans 5 cas sur 8, la présence de trous dans le film de cuivre a été observée. Par contre, peu de différences sont observées pour la résistivité et l'épaisseur qui présente des variations largement acceptables compte tenu des erreurs de mesures. De nouveau, ces résultats ont été interprétés par le logiciel DesignExpert® au sein de STMicroelectronics à Tours et ce dernier confirme une bonne répétabilité du point central en ce qui concerne les réponses épaisseur et résistivité. Cependant, des incohérences non expliquées apparaissent dans le cas de la réponse adhérence, et les décollements observés au cours de cette étude semblent être aléatoires.

### Chapitre III



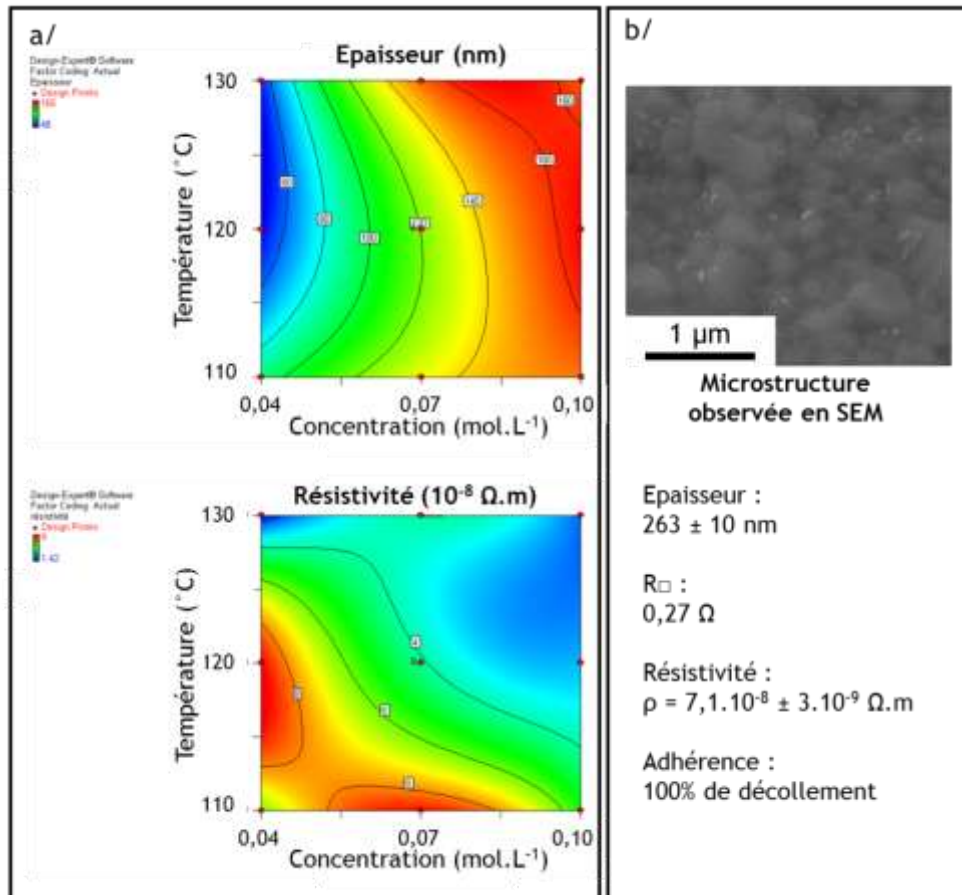
$pH_2^{fixe} = 2 \text{ bars}$  ;  $t^{fixe} = 2 \text{ h}$

	Paramètres d'entrée		Microstructure	Paramètres de sortie		
	T (°C)	[CuAmd] (mol.L <sup>-1</sup> )		Résistivité (Ω.m)	Epaisseur (nm)	Adhérence
Point Central	120	0,07	film complet	$3,7 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-9}$	117 ± 3	OK
	120	0,07	film complet	$3,7 \cdot 10^{-8} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	110 ± 6	OK
	120	0,07	présence de trous	$4,3 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-9}$	121 ± 3	OK
	120	0,07	présence de trous	$4,2 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-9}$	117 ± 6	50% de décollement
	120	0,07	présence de trous	$4,4 \cdot 10^{-8} \pm 4 \cdot 10^{-9}$	127 ± 8	50% de décollement
	120	0,07	présence de trous	$5 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-8}$	96 ± 11	50% de décollement
	120	0,07	présence de trous	$3,6 \cdot 10^{-8} \pm 2 \cdot 10^{-9}$	131 ± 6	100% de décollement
	120	0,07	film complet	$4,1 \cdot 10^{-8} \pm 4 \cdot 10^{-9}$	141 ± 8	100% de décollement
S1	110	0,04	présence de trous	$6 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-8}$	93 ± 5	OK
	110	0,07	présence de trous	$8,9 \cdot 10^{-8} \pm 4 \cdot 10^{-9}$	134 ± 3	10% de décollement
	110	0,10	film complet	$5,3 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-9}$	151 ± 5	10% de décollement
S2	120	0,04	présence de trous	$9 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-8}$	48 ± 4	OK
	120	0,10	film complet	$2,8 \cdot 10^{-8} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	165 ± 5	OK
S3	130	0,04	présence de trous	$1,42 \cdot 10^{-7} \pm 7 \cdot 10^{-9}$	52 ± 1	OK
	130	0,07	film complet	$4,0 \cdot 10^{-8} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	153 ± 2	100% de décollement
	130	0,10	film complet	$2,2 \cdot 10^{-8} \pm 4 \cdot 10^{-9}$	154 ± 11	90% de décollement

**Tableau III-2 : Résultats du plan d'expériences n°2.**

Pour les séries S1 (T = 110°C), S2 (T = 120°C) et S3 (T = 130°C), nous pouvons constater que les dépôts présentent des trous lorsque la concentration en précurseur est faible, ce qui est en accord avec les résultats obtenus au cours du plan précédent. Les films les plus épais sont également les moins résistifs et ces derniers sont obtenus lorsque les paramètres température et concentration sont les plus élevés. Ces observations sont confirmées par le logiciel DesignExpert® (figure III-7 (a)) qui suggère d'augmenter la température et la concentration afin d'obtenir des dépôts plus épais et plus conducteurs. Sur la figure III-7 (a), les couleurs ne sont données qu'à titre indicatif puisque la variation des résistivités étant faible, il est difficile d'aboutir à une conclusion, seule une tendance est donnée. Afin de vérifier expérimentalement cette tendance, un dépôt a été réalisé dans les conditions suivantes :  $pH_2^{fixe} = 2 \text{ bars}$  ; T = 140°C ; [CuAmd] = 0,10 mol.L<sup>-1</sup> ;  $t^{fixe} = 2 \text{ h}$ . Les caractéristiques de ce dépôt sont données dans la (figure III-7 (b)). Une épaisseur plus importante que toute celles obtenues jusque-là a été mesurée ce qui confirme nos prévisions. Par contre, il n'est pas obtenu de résistivité plus faible que celles obtenues jusqu'à présent mais cette dernière est cependant dans la gamme de valeurs mesurées au cours de ce plan d'expériences.





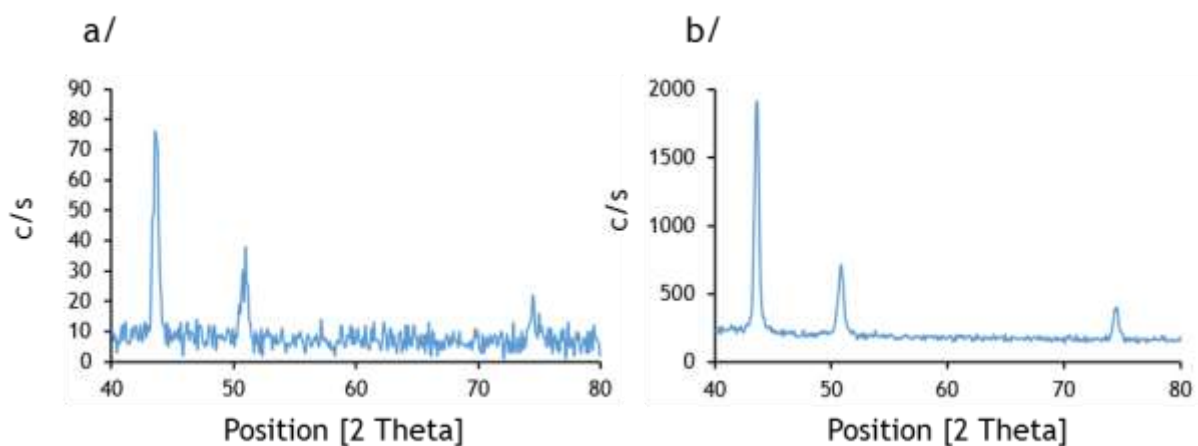
**Figure III-7 :** (a) Tendances données par le logiciel DesignExpert® pour les réponses Épaisseur (nm) et Résistivité (Ω.m) ; (b) Caractérisations d'un dépôt de cuivre réalisé dans les conditions :  $p_{H_2} = 2$  bars,  $T = 140^\circ C$ ,  $[CuAmd] = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>,  $t = 2$ h.

Au cours de ce second plan d'expériences, nous retrouvons la même tendance que précédemment ce qui laisse suggérer une bonne compréhension du mécanisme de dépôt. De plus, nous avons mis en évidence la robustesse de ce procédé en ce qui concerne les réponses résistivité et épaisseur bien que le mécanisme de dépôt mette en jeu des nano-objets. Toutefois, de nouvelles études seraient à envisager afin d'améliorer l'adhérence du film de cuivre sur la couche barrière de silicate de manganèse. De plus, il s'avère que les dépôts de cuivre réalisés par OMCLD conservent leur aspect métallique brillant pendant une longue durée (plus d'un an) comme si une couche passivante (Schéma I-2) à la surface du cuivre était présente...



### III- Etude de la passivation de surface des dépôts de cuivre

Afin de comprendre la conservation de la brillance des dépôts de cuivre effectués par OMCLD, une analyse XRD (X-Ray Diffraction) en incidence rasante a été réalisée sur un des dépôts du premier plan d'expériences (synthétisé selon les conditions :  $\text{pH}_2 = 2$  bars ;  $T = 130^\circ\text{C}$  ;  $[\text{CuAmd}] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $t = 1\text{h}$  et recuit sous flux réducteur  $\text{Ar}/\text{H}_2$  à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1h). Quarante jours après le dépôt, il n'est détecté que du cuivre métallique, le diagramme XRD ne mettant pas en évidence la présence d'oxyde (figure III-8 (a)). Un an plus tard, une nouvelle analyse est réalisée sur le même échantillon, et de la même manière, elle ne semble pas indiquer la présence d'oxyde de cuivre (figure III-8 (b)) alors que l'échantillon a été conservé sous environnement ambiant et que le dépôt n'a rien perdu de sa brillance.



**Figure III-8 :** Analyses XRD en incidence rasante de l'échantillon, réalisées le :  
(a) 03/12/2012 ; (b) 22/11/2013.

Les pics détectés correspondent à du cuivre métallique. Cependant, comme les analyses XRD peuvent uniquement révéler la présence de matériaux cristallisés, il est possible que de l'oxyde de cuivre amorphe soit présent à la surface de l'échantillon. Pour répondre à cette question, une analyse XPS a été réalisée en surface de ce même échantillon (0 s de décapage) et après 5 s de décapage (figure III-9).

Comme l'élément carbone C 1s n'est détecté qu'en surface de l'échantillon, les hypothèses avancées sont que ce carbone est d'origine atmosphérique ou provient de la décomposition de molécules organiques présentes sur la surface à l'issue du recuit. En analysant le profil de l'oxygène O 1s, il a été constaté que seulement 9% de l'oxygène



déecté en surface (à 0 s de décapage), est impliqué dans des liaisons Cu-O (figure III-9 (a)). De plus, au cours de la même analyse, le signal de Cu 2p est centré sur 934,6 eV, ce qui laisse indiquer une présence majoritaire d'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .<sup>12</sup> En effet, un signal du Cu 2p centré sur 935,1 eV est caractéristique de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Cependant, comme il est impossible de discriminer entre Cu et  $\text{Cu}_2\text{O}$  en raisonnant sur le seul profil de Cu 2p, il est possible que de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  puisse être présent de manière minoritaire. Par ailleurs, l'analyse effectuée après 5 s de décapage révèle, cette fois-ci, que 52% de l'oxygène déecté est impliqué dans des liaisons Cu-O (figure III-9 (b)). A ce niveau de profondeur de l'échantillon, l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le cuivre métallique Cu(0) sont déectés de manière majoritaire.

a/					b/				
	Nature de liaison	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% At.		Nature de liaison	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% At.
Si 2p	Si-O	102,00	1,37	3,77	Si 2p	Si-O	101,60	1,30	2,53
C 1s	CC, CH	284,85	1,43	42,52	C 1s	CC, CH	284,32	2,01	19,19
	C-O	286,10	1,65	3,81		C-O	286,10	2,24	2,54
	C=O	287,10	1,80	1,98		C=O	287,10	2,22	0,11
	O-C=O	288,57	1,59	9,06		O-C=O	288,81	2,29	4,57
O 1s	O-Cu, autres	530,45	1,36	2,94	O 1s	O-Cu, autres	530,28	1,27	11,60
	O=C, OH	531,76	1,61	24,98		O=C, OH	531,57	1,53	9,54
	O-C, autres	532,87	1,68	3,39		O-C, autres	532,84	1,65	0,93
Mn 2p <sub>3/2</sub>		640,86	1,44	0,62	Mn 2p <sub>3/2</sub>		639,94	3,20	2,44
Cu 2p		934,51	3,74	6,92	Cu 2p		932,60	1,22	46,55

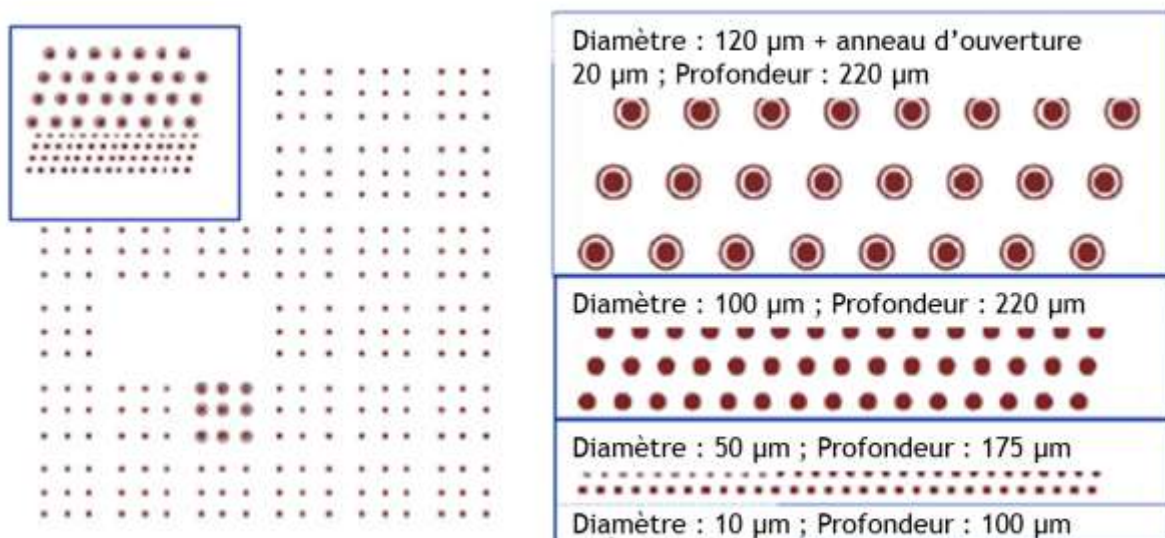
**Figure III-9** : Analyses XPS effectuées : (a) en l'absence de décapage ; (b) après 5s de décapage.

Ces analyses ont permis de comprendre la conservation de l'aspect métallique brillant des dépôts de cuivre réalisés par OMCLD en mettant en évidence la présence en surface d'une fine couche d'oxyde de cuivre jouant le rôle de couche passivante. Désormais, nous avons tous les éléments en main pour réaliser des dépôts de couche barrière et de couche conductrice de cuivre dans des vias à fort rapport d'aspect.



## IV- Etude sur le remplissage de vias par électrochimie

Les substrats utilisés jusqu'ici, afin de déterminer les mécanismes de dépôt de la couche barrière et de la couche conductrice étaient des substrats plans. Désormais, des substrats présentant 4 types de vias de différents rapports d'aspect vont être utilisés (figure III-10). Nous avons vu qu'un seul cycle de trempage dans un bain de  $\text{MnAmd}_2$  suffisait à former une couche barrière efficace au sein de la couche de silice de substrats  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Ce procédé optimisé (schéma II-2) est utilisé ici, afin de former dans un premier temps une seed layer de cuivre continue tout le long des vias. Pour cela, seuls des dépôts de cuivre réalisés dans les conditions suivantes ont été utilisés :  $p\text{H}_2 = 3$  bars ;  $T = 110^\circ\text{C}$  ;  $[\text{CuAmd}] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $t = 2\text{h}$ . Un unique recuit final, réalisé à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1h sous atmosphère réductrice va permettre la recristallisation de la seed layer de cuivre et la formation concomitante de la couche barrière de silicate de manganèse.



*Schéma III-3 : Les différents types de vias étudiés.*

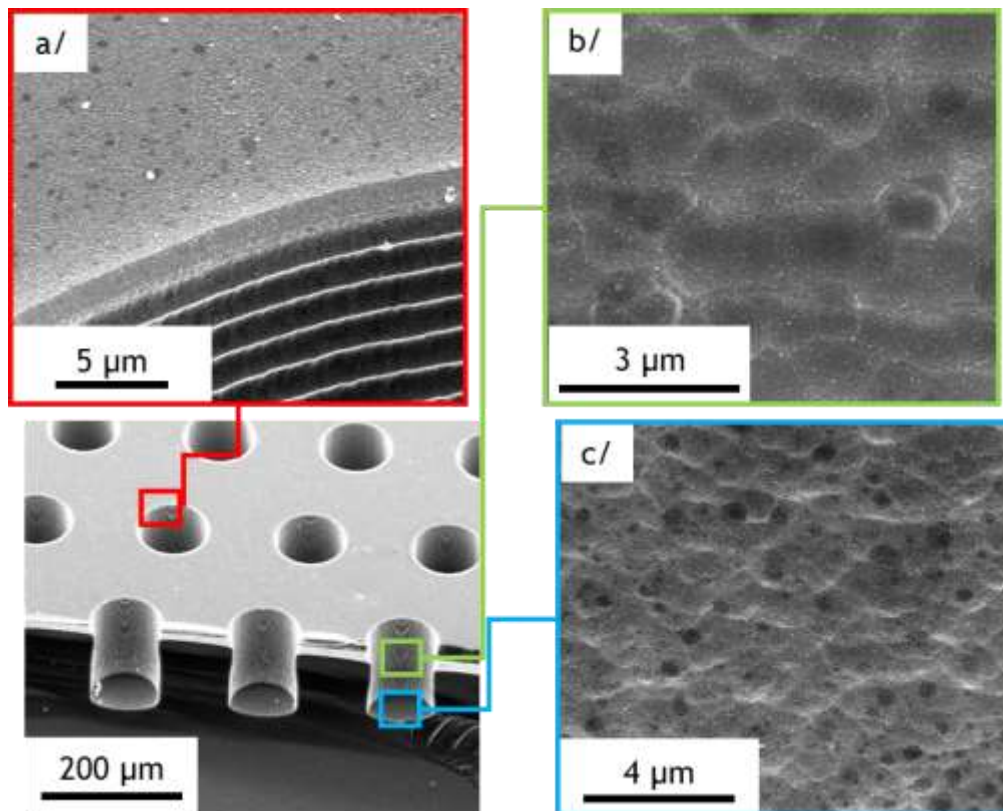
### IV.1- Dépôt d'une couche conductrice de cuivre dans des vias

#### IV.1.a- Avant traitement thermique

Avant traitement thermique, les échantillons métallisés au cuivre par OMCLD sont clivés et les tranches de ces derniers sont observées en SEM afin de visualiser la couche



métallique de cuivre au sein des différents vias. Ces observations montrent que les parois des vias sont des surfaces très accidentées en raison du procédé de gravure sèche employé (procédé Bosch). La formation de « scalloping » le long des parois des vias retrace « l'historique » des étapes successives de gravure/passivation typique de ce procédé. Cependant le dépôt des nano-objets de cuivre a bien conduit à un film continu y compris au niveau de ces zones très accidentées (figure III-10 (b)). Il en est de même en fond de vias (figure III-10 (c)) et au niveau de l'ouverture où le film de cuivre est continu au niveau de l'arrête du via, et ne présente pas de déchirures (figure III-10 (a)).

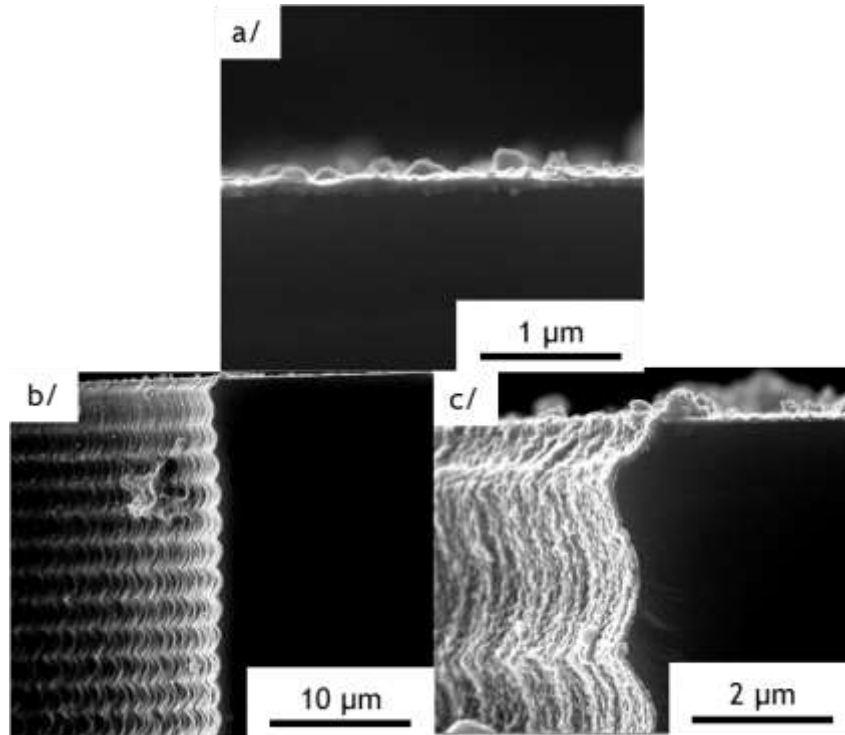


**Figure III-10** : Observations en SEM d'un substrat métallisé par OMCLD avant recuit au niveau : (a) de l'ouverture ; (b) des parois ; (c) du fond des vias.

Ces diverses observations permettent de mettre en évidence la très bonne continuité du dépôt de cuivre avant que ce dernier ne soit soumis au traitement thermique final permettant de recristalliser le cuivre et de former la barrière de diffusion. De plus la conformité du dépôt est assurée puisque le film de cuivre présente la même épaisseur aussi bien au niveau de l'ouverture que le long des parois des vias comme en attestent les observations microscopiques de la figure III-11. Avant traitement thermique, le dépôt de cuivre épouse bien la topographie de surface accidentée des structures 3D. Sur ces clichés, nous retrouvons une épaisseur de l'ordre de 100 nm, en accord avec les mesures



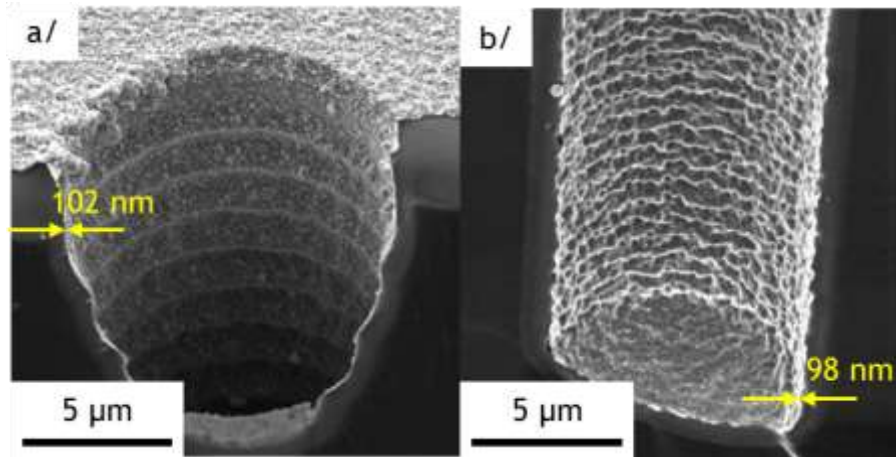
effectuées en profilométrie. Toutefois, les vias qui présentent le plus grand intérêt industriel sont ceux possédant le plus fort rapport d'aspect, c'est-à-dire les puits de dimensions  $10 \times 100 \mu\text{m}$ . Et, ce sont donc ces derniers auxquels nous allons plus particulièrement nous intéresser.



*Figure III-11 : Observations de la conformité du dépôt avant recuit au niveau : (a) de la surface plane ; (b) des parois des vias ; (c) de l'ouverture des vias.*

Au sein de ces vias de plus petites ouvertures, le dépôt de cuivre présente toutes les caractéristiques requises pour un remplissage par électrochimie. En effet, la seed layer de cuivre est conforme (le rapport entre l'épaisseur du dépôt au niveau de l'ouverture et en fond de via est de l'ordre de 100%, ce qui est rarement atteint en PVD et CVD) et continue au sein des structures 3D malgré leurs parois très accidentées (figure III-12).

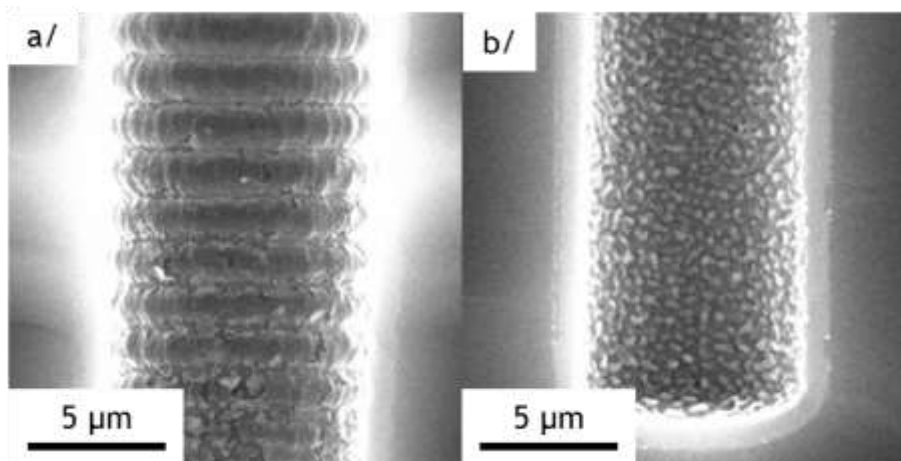
Cependant, une fois le traitement thermique réalisé, la seed layer de cuivre ne présente plus ces caractéristiques adéquates.



**Figure III-12** : Observations en SEM de la métallisation d'un via de dimensions 10 x 100 μm avant recuit : (a) au niveau de l'ouverture ; (b) en fond de via.

#### IV.1.b- Après traitement thermique

Après que le cuivre ait été déposé, un traitement thermique final est réalisé à 300°C pendant 1h sous atmosphère réductrice afin de transformer, d'une part, l'oxyde de manganèse déposé au cours d'un unique cycle de trempage en silicate de manganèse, et d'autre part, de permettre l'ancrage de la couche de cuivre.



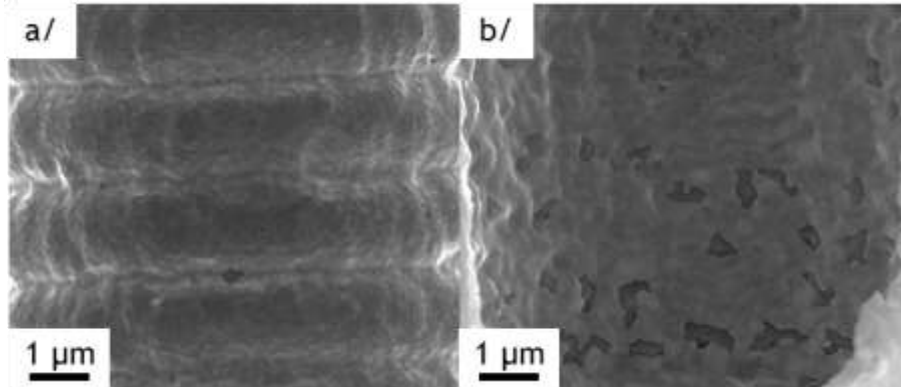
**Figure III-13** : Observations en SEM de vias de dimensions 10 x 100 μm après recuit du film de cuivre déposé sur une couche barrière formée au cours d'un unique cycle de trempage : (a) en haut de via ; (b) en fond de via.

La présence de trous dans la seed layer de cuivre a été mise en évidence aux cours d'observations en SEM après que les échantillons aient été recuits, alors qu'avant traitement thermique, la couche de cuivre était continue. Cet effet semble d'autant plus



marqué en fond de via où des plots disjoints de cuivre sont observés (figure III-13 (b)). Ces observations microscopiques indiquent que c'est à l'issue du traitement thermique que des problèmes de discontinuités au sein de la seed layer de cuivre apparaissent. L'hypothèse émise afin d'expliquer ce phénomène, est qu'une diffusion du cuivre a lieu dans la silice au cours du traitement thermique. Bien que le bain de  $MnAmd_2$  ait été dégazé après immersion des substrats, et ce, afin d'éliminer d'éventuelles bulles de gaz présentes au fond des vias, cette opération ne semble pas suffire pour assurer le greffage d'une quantité suffisante d'oxyde de manganèse au fond des structures 3D. Il est également probable que le plasma de dioxygène réalisé au préalable, et nécessaire à la génération des groupements hydroxyles de surface, n'atteigne pas le fond des vias à plus fort rapport d'aspect. Il a été montré que pour former une barrière efficace, un seul cycle de trempage était suffisant pour un dépôt en surface. Ceci n'est peut-être pas suffisant en fond de vias.

Par conséquent, le même protocole de synthèse a été répété sur de nouveaux substrats, hormis la réalisation du cycle de trempage, qui cette fois a été itérée deux fois au lieu d'une, afin d'assurer le greffage d'une quantité suffisante de manganèse au sein des structures 3D.



**Figure III-14** : Observations en SEM de vias de dimensions  $10 \times 100 \mu m$  après recuit du film de cuivre déposé sur une couche barrière formée au cours de 2 cycles de trempage : (a) en haut de via ; (b) en fond de via.

Dans ces conditions, il est observé en SEM (figure III-14) que le dépôt de cuivre après traitement thermique ne se présente plus sous la forme de plots disjoints de cuivre mais d'une couche continue présentant quelques trous dans sa microstructure. L'hypothèse avancée précédemment était la bonne. Il s'agissait bien d'un défaut de la quantité d'oxyde de manganèse en fond de via qui provoquait la diffusion du cuivre au sein de la



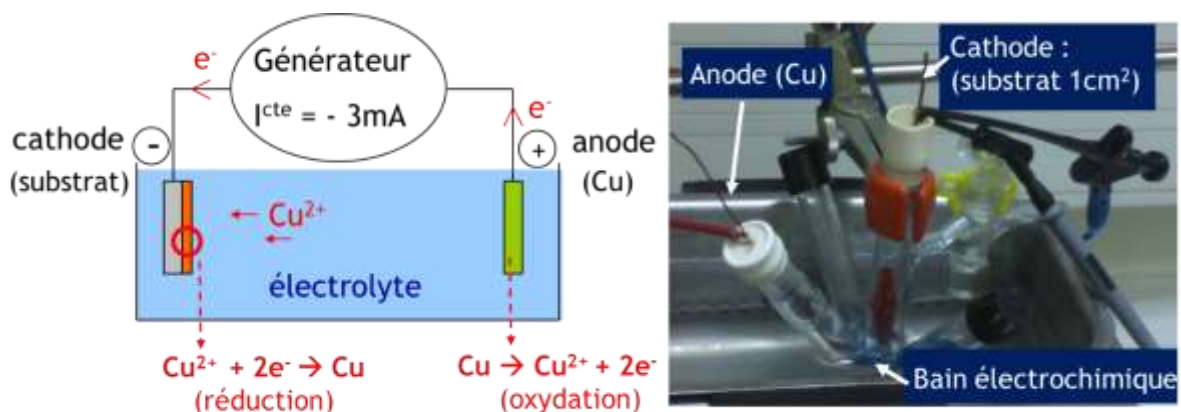


silice au cours du traitement thermique. L'itération du cycle de trempage a permis de résoudre ce problème.

Au vu de l'amélioration apportée par la réalisation d'un cycle de trempage supplémentaire, il a été envisagé dorénavant de réaliser 3 cycles de trempage afin de déposer suffisamment d'oxyde de manganèse au fond des vias, permettant ainsi la formation d'une barrière efficace dans les structures 3D à fort rapport d'aspect (de dimensions  $10 \times 100 \mu\text{m}$ ). Ce sont sur de tels dépôts que nous allons étudier le remplissage des vias par électrochimie.

#### IV.2- Remplissage des vias par électrochimie

Par définition, les réactions électrochimiques sont des réactions dans lesquelles interviennent des transferts de charges et d'électrons en particulier selon la relation suivante :  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ . Le dépôt électrochimique de cuivre étudié correspond à la réduction des ions cuivriques, initialement présents dans le bain électrochimique, en métal selon la demi-équation électronique :  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$ , les électrons étant fournis par un générateur électrique. Le procédé électrochimique comprend l'échantillon présentant une seed layer de cuivre (qui va jouer le rôle de cathode, siège des réactions de réduction), puis une solution électrolytique contenant les ions cuivriques et enfin une anode en cuivre siège de la demi-équation électronique :  $\text{Cu}^0 = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ . Une anode en cuivre a été choisie car cette dernière permet, par la réaction d'oxydation qui s'y déroule, de maintenir la concentration en ion cuivrique du bain électrochimique constante. En effet, la solution électrolytique retenue contient du sulfate de cuivre (source d'ions cuivriques) mais aussi de l'acide sulfurique à forte concentration, qui joue le rôle d'électrolyte support.<sup>13,14,15</sup>



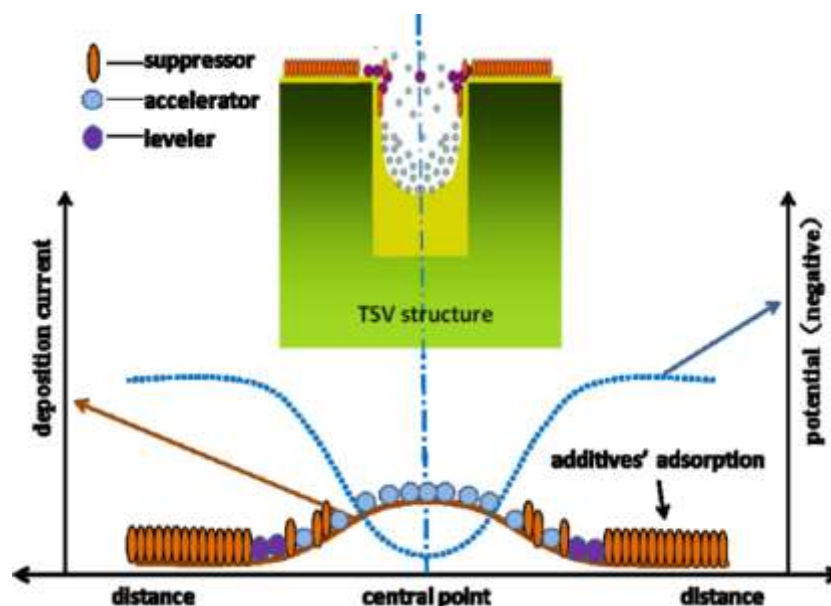


**Figure III-15 : Schéma et photo de la cellule électrochimique.**

Un bain électrochimique couramment utilisé en industrie microélectronique contient également des additifs qui ont la propriété de moduler la cinétique de la réaction de dépôt. En effet, dans le cadre du remplissage par électrochimie, les motifs 3D ont tendance à concentrer les lignes de courant sur l'arrête à l'ouverture du via, entraînant de ce fait, un dépôt plus rapide à ce niveau.<sup>16</sup> Par contre, la densité de courant (et donc la vitesse du dépôt) sera plus faible à l'intérieur du motif à remplir. Ceci a pour conséquence d'entraîner une fermeture prématurée du motif et nous nous retrouvons dans le cas d'un « void » (Schéma I-3 (a)). C'est pour éviter ces inconvénients que 3 types d'additifs sont ajoutés dans le bain électrochimique : un accélérateur (SPS : sulfopropyldisulfite de sodium fourni par Raschig® GmbH), un niveleur (JGB : Vert de Janus B fourni par Merck®) et un supprimeur (POE : polyoxyéthylène lauryl éther fourni par Merck®).<sup>17</sup>

Généralement, les supprimeurs utilisés pour le remplissage des structures 3D sont des molécules de poids moléculaire élevé, qui diffusent lentement mais s'adsorbent très rapidement à la surface du cuivre. Elles conduisent alors à la formation d'un film organique qui bloque l'accès de la surface aux ions cuivriques et empêchent la réaction de transfert de charge, ce qui conduit à une forte inhibition de la réaction de dépôt.

Contrairement aux supprimeurs, les accélérateurs sont généralement des molécules sulfurées qui diffusent rapidement mais s'adsorbent lentement sur le cuivre. Malgré leurs noms, les accélérateurs n'ont pas la faculté d'accélérer le dépôt par eux-mêmes. Ils agissent en s'adsorbant à la place des supprimeurs, permettant ainsi de lever l'inhibition du dépôt en réactivant localement la réaction de transfert de charge.





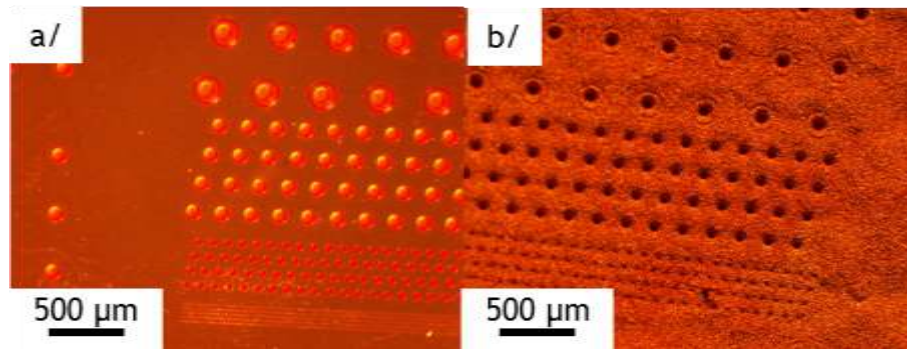
**Figure III-16 : Schéma et analyses de la compétition d'adsorption des additifs.**<sup>18</sup>

Tous ces additifs vont s'adsorber à la surface de la seed layer de cuivre dès son immersion dans le bain électrochimique. Cependant, le suppresseur va s'adsorber de manière préférentielle puisqu'il est plus rapide dans cette action que l'accélérateur. De manière étonnante, l'accélérateur va cependant s'adsorber assez rapidement au cours du dépôt et s'accumule au fond des structures 3D. Cela a pour conséquence de réactiver la réaction de dépôt préférentiellement en fond des vias, contrairement au reste du substrat où la réaction de dépôt reste largement inhibée. De ce fait, la vitesse de dépôt est plus importante au fond des structures 3D qu'à la surface du substrat. C'est le cas de figure idéal recherché pour le remplissage de tels motifs.<sup>19</sup>

Les niveleurs, quant à eux vont avoir pour fonction, comme leur nom l'indique, de niveler le dépôt et empêchent la formation d'une protubérance lorsque le remplissage du via se termine. Bien que ces additifs soient couramment utilisés en industrie, ce n'est que depuis les années 2000 que leur mécanisme d'action a été élucidé et ces additifs constituent à l'heure actuelle un sujet de recherche actif.<sup>20,21,18,22</sup>

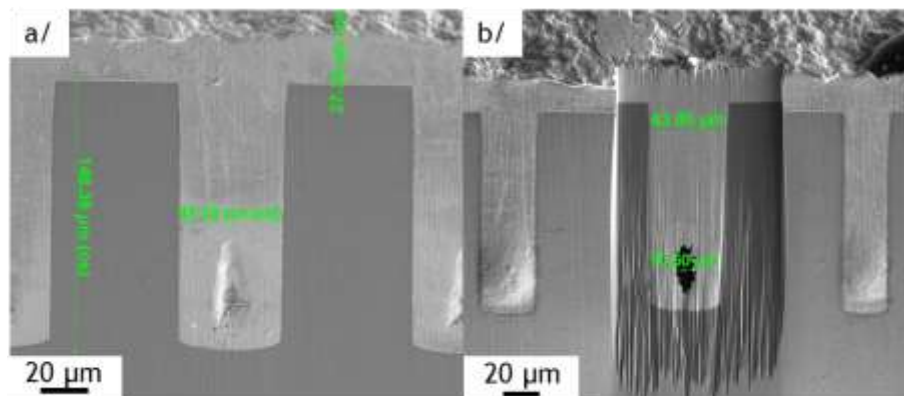
#### IV.2.a- Sans agitation ultrasonique

Nous avons choisi de réaliser des tests de remplissage sur des substrats de 1 cm<sup>2</sup> (figure III-17 (a)) et pour éviter une croissance électrochimique du cuivre sur la face arrière des substrats, un morceau de scotch de même dimension y est appliqué. Après immersion du substrat constituant la cathode, dans le bain électrochimique couramment employé chez STMicroelectronics, la cellule électrochimique est dégazée et une agitation ultrasonique est appliquée pendant 2 min afin de chasser les bulles d'air éventuellement présentes au fond des vias immergés. Une anode en cuivre fournie par STMicroelectronics est utilisée et une électrolyse à intensité constante ( $I^{Cte} = -3 \text{ mA}$ ) est réalisée pendant 17h. Afin d'éliminer les traces d'acide, le substrat est rincé 3 fois à l'eau déminéralisée et de courtes agitations ultrasoniques sont opérées pour bien rincer les vias non bouchés de plus grosses ouvertures présents sur le substrat. En effet, seuls les vias de dimensions 10 x 100  $\mu\text{m}$  et 50 x 175  $\mu\text{m}$  apparaissent bouchés lorsqu'ils sont observés au microscope optique (figure III-17 (b)).



**Figure III-17** : Observations au microscope optique du substrat : (a) avant dépôt électrochimique ; (b) après dépôt électrochimique.

Une cross-section de cet échantillon a été réalisée puis a été polie avant d'être observée en SEM. Des observations SEM-FIB (Focused Ion Beam) ont également été réalisées sur le site de STMicroelectronics à Tours afin de vérifier ou d'infirmer la présence de cavités au sein des vias. Ces observations révèlent que les vias de dimensions  $50 \times 175 \mu\text{m}$  sont bel et bien remplis mais que des cavités de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$  de large sont présentes au fond des vias (figure III-18).

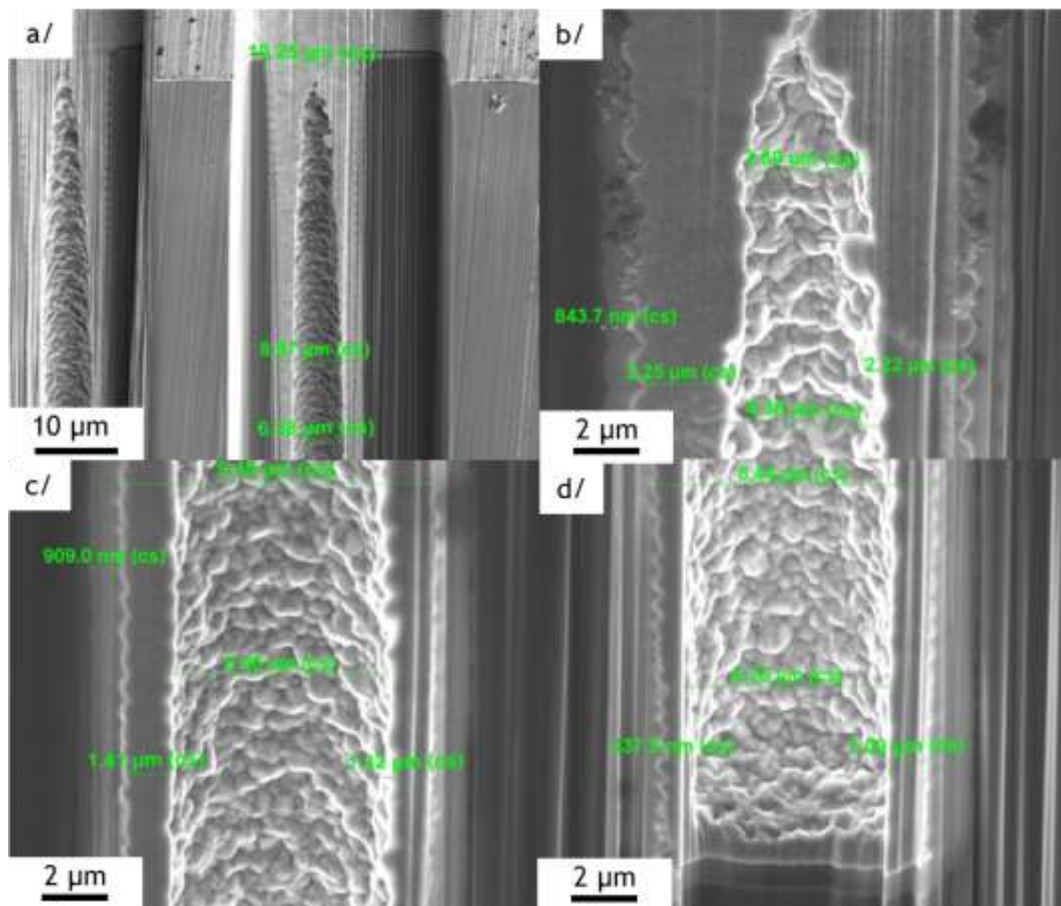


**Figure III-18** : Observations de vias de dimensions  $50 \times 175 \mu\text{m}$  sur une cross-section de l'échantillon : (a) en SEM ; (b) en SEM-FIB.

Le même type d'observations a été réalisé sur des vias de dimensions  $10 \times 100 \mu\text{m}$  (figure III-19). Dans le cadre de vias de cette dimension, le dépôt électrochimique de cuivre n'a pas conduit à un remplissage total des structures 3D. En effet, l'ouverture de ces vias s'est obstruée avant que le procédé de remplissage ne soit accompli. A proximité de l'ouverture, le long des parois, environ  $2,25 \mu\text{m}$  de cuivre a été déposé (figure III-19 (b)) contre seulement  $1,4 \mu\text{m}$  à mi-profondeur (figure III-19 (c)) et environ  $1 \mu\text{m}$  à proximité du fond du via. De plus, environ  $1 \mu\text{m}$  de cuivre électrochimique a également été déposé sur le fond du via (figure III-19 (d)).



Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces observations. Tout d'abord, le remplissage ne s'est pas déroulé de la même façon en fonction des dimensions des vias. En effet, les vias présentant une ouverture de 50  $\mu\text{m}$  d'ouverture ont été entièrement remplis bien qu'une cavité persiste en fond de via alors que les vias de 10  $\mu\text{m}$  d'ouverture se sont obstrués ce qui a mis fin au remplissage. Les problèmes de remplissage rencontrés sont dus au bain électrochimique (concentrations des additifs) et aux conditions d'électrolyse qui doivent être adaptées afin de conduire à un remplissage parfait des vias. Cependant, la validité de la méthode a été démontrée puisqu'à partir d'une seed layer de cuivre formée suivant une méthode entièrement nouvelle menée en voie liquide, il est possible de remplir des structures 3D par électrolyse. Des études restent donc à réaliser sur le remplissage des vias par électrochimie.

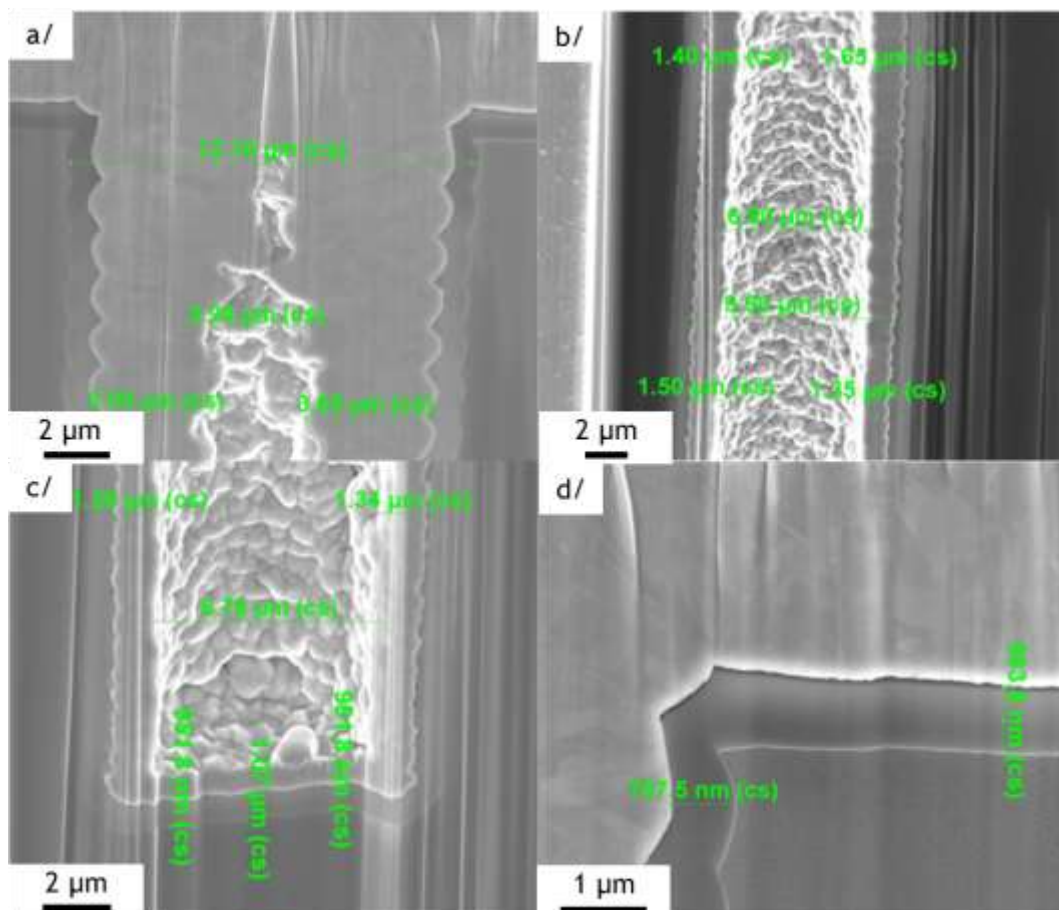


**Figure III-19** : Observations en SEM-FIB de vias de dimensions 10 x 100  $\mu\text{m}$  sur une cross-section de l'échantillon : (a) vue générale ; (b) en haut de via ; (c) à mi-profondeur ; (d) en fond de via.



#### IV.2.b- Avec agitation ultrasonique

Afin d'améliorer le remplissage des vias de plus petites ouvertures, une agitation ultrasonique d'une durée de 20 s a été effectuée sur la cellule électrochimique une fois par heure, pendant une durée totale d'électrolyse de 5h, réalisée à intensité constante  $I^{\text{cte}} = -3 \text{ mA}$ . En effet, ces agitations du milieu permettent de renouveler le bain électrochimique au sein des vias en favorisant la diffusion des ions cuivriques, ces derniers pouvant s'y trouver en défauts au cours de l'électrolyse.<sup>23</sup> Les observations en SEM-FIB d'une cross-section de l'échantillon ainsi obtenu révèlent qu'encore une fois, les vias ne sont pas complètement remplis et sont bouchés au niveau de l'ouverture. Cependant, une croissance homogène du cuivre électrochimique est observée sur toute la longueur et en fond des vias. Des décollements de la couche de cuivre ont également été mis en évidence (figure III- 20).



**Figure III-20** : Observations en SEM-FIB de vias de dimensions  $10 \times 100 \mu\text{m}$  sur une cross-section de l'échantillon réalisé en présence d'une agitation ultrasonique : (a) vue en haut de via ; (b) à mi-profondeur ; (c) en fond de via ; (d) mise en évidence de décollements.



Cette étude de remplissage des vias par électrochimie a permis de valider la dernière étape du procédé. En effet, le cahier des charges est rempli. La seed layer de cuivre est continue et conforme au sein de structures 3D à fort rapport d'aspect et résiste aux conditions acides du bain électrochimique. A partir d'une telle seed layer de cuivre, il a été montré qu'une croissance homogène du cuivre sur les parois et en fond de vias est tout à fait réalisable. Cependant, des études complémentaires seraient à mener afin d'optimiser les conditions du dépôt électrochimique assurant ainsi un remplissage parfait des motifs 3D. Des études sont également à poursuivre afin de comprendre les décollements qui paraissent pour l'instant aléatoires mais qui devront être résolus, une fois que leurs origines auront été mieux comprises.

## V- Conclusion

Ces méthodes robustes menées entièrement en voie liquide ont montré leurs atouts par rapport à des méthodes réalisées en phase vapeur et sont, de plus, moins onéreuses et ne conduisent pas à des contaminations de carbone au sein des couches déposées. Le développement de ces deux méthodes innovantes réalisées en voie liquide a permis d'améliorer la formation d'une couche barrière de silicate de manganèse et d'une couche conductrice de cuivre. De plus, les mécanismes de dépôt pour chacune d'entre elles ont pu être élucidés. Les études fondamentales contribuent à la meilleure connaissance d'un système dont les études pratiques permettent de l'optimiser.

La création d'une couche barrière de silicate de manganèse au sein de structures 3D a été effectuée de manière douce en voie liquide, contrairement à la formation de ce minerai à l'état naturel. A partir d'un dépôt original d'une couche conductrice en voie liquide, les mécanismes élémentaires régissant les lois de formation d'un dépôt de cuivre ont pu être déterminés. La conformité de ce dépôt obtenu dans des structures 3D est de l'ordre de 100% et l'utilisation d'un milieu liquide permet de recouvrir des surfaces très complexes. De plus, une seed layer de cuivre de 100 nm d'épaisseur supporte parfaitement la croissance de cuivre électrolytique au sein des structures 3D étudiées.

La formation d'un simple film de cuivre ne se révèle pas aussi aisée à comprendre que ce qu'elle paraît aux premiers abords, et met en jeu des nano-objets aux propriétés bien particulières qui, sans l'acuité de leurs facultés, n'auraient rien donné. Il est temps

### Chapitre III



de tourner une page de ce manuscrit et de s'intéresser un peu plus aux propriétés de ces nanoparticules...





## Références bibliographiques

1. Lühn, O.; Van Hoof, C.; Ruythooren, W.; Celis, J.-P., *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 1947-1951.
2. Barriere, C.; Alcaraz, G.; Margeat, O.; Fau, P.; Quoirin, J.; Anceau, C.; Chaudret, B., *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (26), 3084-3086.
3. Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Barrière, C.; Collière, V.; Anceau, C.; Quoirin, J. B.; Chaudret, B.; Fau, P., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2010**, *1249*, 1249-F03-02.
4. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J. S.; Gordon, R. G., *Inorganic Chemistry* **2003**, *42* (24), 7951-7958.
5. Turgambaeva, A.; Prud'homme, N.; Krisyuk, V.; Vahlas, C., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 8198-8201.
6. Chegel, V.; Rachkov, O.; Lopatynskiy, A.; Ishihara, S.; Yanchuk, I.; Nemoto, Y.; Hill, J. P.; Ariga, K., *J. Phys. Chem.* **2011**, *116*, 2683-2690.
7. Mahapatra, N.; Halder, M., *RSC. Adv.* **2014**, *4*, 18724-18730.
8. Blakey, I.; Merican, Z.; Thurecht, K. J., *Langmuir* **2013**, *29*, 8266-8274.
9. Gutierrez, V.; Nador, F.; Radivoy, G.; Volpe, M. A., *Appl. Catal. A* **2013**, *464-465*, 109-115.
10. Dhakshinamoorthy, A.; Navalon, S.; Sempere, D.; Alvaro, M.; Garcia, H., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2359-2361.
11. Finney, E. E.; Finke, R. G., *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *317*, 351-374.
12. Zuo, Z.-J.; Li, J.; Han, P.-D.; Huang, W., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20332-20345.
13. Grujicic, D.; Pesic, B., *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2901-2912.
14. Shaw, M. J.; Grunow, S.; Duquette, D. J., *J. Electron. Mater.* **2001**, *30*, 1602-1608.
15. Pellicer, E.; Pané, S.; Panagiotopoulou, V.; Fusco, S.; Sivaraman, K. M.; Surinach, S.; Baro, M. D.; Nelson, B. J.; Sort, J., *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 4014-4029.
16. Choi, J. W.; Guan, O. L.; Yingjun, M.; Yusoff, H. B. M.; Jieli, X.; Lan, C. C.; Loh, W. L.; Lau, B. L.; Hong, L. L. H.; Kian, L. G.; Murthy, R.; Kiat, E. T. S., *IEEE T. Compon. Pack.* **2014**, *4*, 581-587.
17. Defforge, T.; Billoué, J.; Diatta, M.; Tran-Van, F.; Gautier, G., *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 375.
18. Lu, Y.; Cao, H.; Sun, Q.; Ling, H.; Li, M.; Sun, J., *Int. Conf. Electron. Pack. Technol. & High Dens. Pack.* **2012**, 434-437.
19. Wolf, M. J.; Dretschkow, T.; Wunderle, B.; Jurgensen, N.; Engelmann, G.; Ehrmann, O.; Uhlig, A.; Michel, B.; Reichl, H., *Electronic Components and Technology Conference* **2008**, 563-570.
20. Favry, E.; Frederich, N.; Meunier, A.; Omnès, L.; Jomard, F.; Etcheberry, A., *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7004-7011.
21. Delbos, E.; Omnès, L.; Etcheberry, A., *Microelectron. Eng.* **2010**, *87*, 514-516.

### Chapitre III

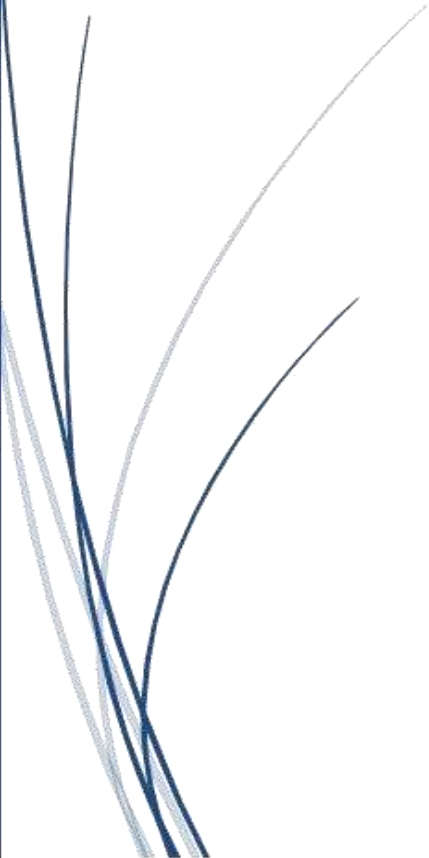


22. Beica, R.; Sharbono, C.; Ritzdorf, T., *electronic Components and Technology Conference* **2008**, 577-583.
23. Chen, Q.; Wang, Z.; Cai, J.; Liu, L., *Microelectron. Eng.* **2010**, 87, 527-531.



## PARTIE II

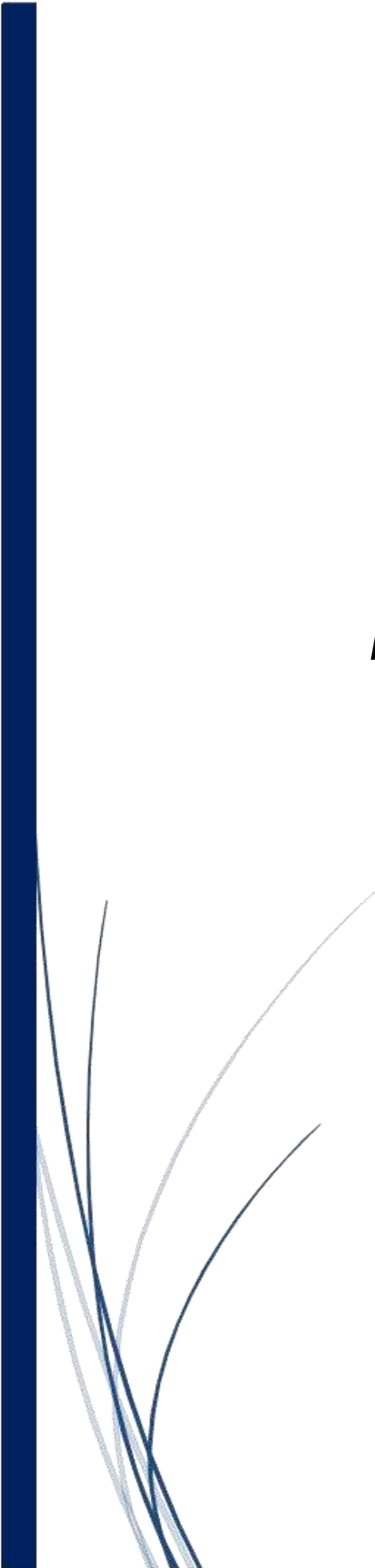
*Complexes amidinate de cuivre et  
d'argent : des précurseurs de choix pour la  
synthèse de nanoparticules à propriétés  
plasmoniques*





## Chapitre IV

### *Introduction bibliographique*







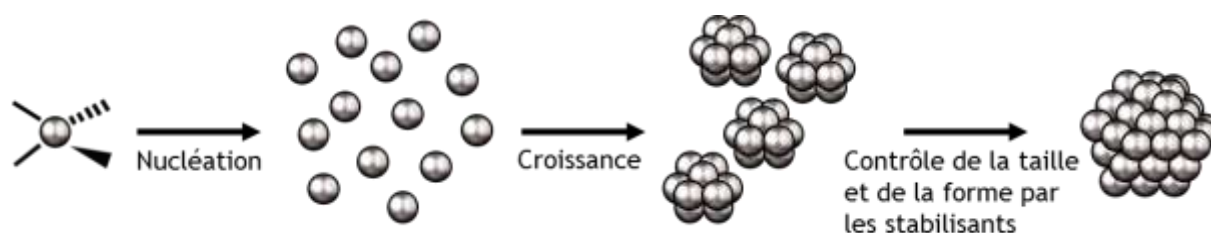
Nanoparticule : pour nombreux d'entre nous ce terme peut évoquer une vision futuriste de la société. Mais il n'en a pas toujours été ainsi. Bien que la connaissance de leur existence soit moderne, les hommes de l'antiquité ont été fascinés par leurs propriétés sans qu'ils n'en présagent la nature. Les nanoparticules ont ainsi accompagné notre quotidien sur une période qui couvre plus de 4000 ans d'Histoire.<sup>1</sup> Dans les vitraux de la Sainte-Chapelle construite par Saint-Louis sur l'île de la Cité au XIII<sup>e</sup> siècle, les colorations rouge et jaune sont le fait de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent incorporées dans la matrice de verre. Dans la célèbre coupe de Lycurgus, la coloration rouge du verre résulte de l'absorption de la lumière par des nanoparticules d'or.<sup>2</sup> Les propriétés physico-chimiques de ces nano-objets étaient déjà exploitées et résultaient de savoir-faire. Ce n'est qu'en 1857 que Faraday va s'intéresser plus en détail à ces phénomènes.<sup>3</sup> Cependant, les animaux bénéficient eux aussi des propriétés de l'échelle nanométrique : les colorations des ailes des papillons résultent d'interférences au niveau de structures nanométriques, et les pigeons ressentent le champ magnétique terrestre grâce à la présence dans leur bec de nanoparticules ferromagnétiques d'oxyde de fer. Cependant, la toxicité des nano-objets créés par l'homme est encore mal connue et les études à ce sujet se multiplient.<sup>4</sup> Cette toxicité est en grande partie due à leur nature chimique et non à une réduction de la taille des matériaux les constituants. Par exemple, des nanoparticules de plomb seront aussi toxiques que le plomb « bulk » lui-même, cette toxicité étant due à la nature chimique même de cet élément.

Depuis l'avènement des nanosciences dans les années 1980, de plus en plus d'objets manufacturés font appel aux matériaux nanostructurés pour leurs propriétés nouvelles. Ces propriétés peuvent être modulées en jouant sur le choix des matériaux, la taille, la morphologie,<sup>5</sup> ... ce qui leurs confèrent un vaste champ d'applications tel que la cosmétique, la médecine, la catalyse, la microélectronique... Les méthodes de synthèses permettant de préparer des nanostructures se sont multipliées depuis un quart de siècle pour exploiter les nouvelles propriétés optiques, magnétiques, électriques ou chimiques spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories : la première, appelée « top-down » consiste à transformer un matériau massif (« bulk ») par différentes étapes de type évaporation/condensation. La seconde, appelée « bottom-up » consiste à partir de briques élémentaires atomiques ou moléculaires afin de construire des nano-objets par assemblage ou auto-assemblage. Ce manuscrit ne traitera que de cette seconde voie de synthèse qui fait principalement appel à des voies de synthèses chimiques. Pour cela, nous partons d'un matériau moléculaire (sel métallique, complexe organométallique) qui pourra être décomposé et/ou réduit et conduire à la



formation de nucléi, qui vont par la suite s'agglomérer puis se stabiliser sous forme de nanoparticule.

Le point critique de cette méthode est le contrôle de l'éventuelle agglomération des objets (mûrissement d'Oswald) qui conduirait non pas à la nanostructuration désirée mais au matériau massif. Les stabilisants utilisés revêtent une importance primordiale pour éviter ce phénomène non désiré. En effet, ce sont eux qui vont permettre de contenir la matière à l'échelle nano, et ils peuvent également diriger la taille et la morphologie finale des nano-objets (schéma IV-1).



*Schéma IV-1 : Formation d'une nanoparticule par décomposition d'un précurseur organométallique.*

Nous avons vu au cours des chapitres précédents que la formation d'un film conducteur de cuivre par OMCLD passe par la création de nanoparticules métalliques de cuivre. Dans cette partie, nous nous limiterons à la formation de NPs de cuivre et d'argent, ces deux éléments possédant la plus grande conductivité électrique de tous les métaux.

## I- Nanocristaux de cuivre

Il existe deux voies de synthèse pour créer des nanoparticules de cuivre par la méthode « bottom-up » : utiliser un sel métallique, ou un complexe organométallique comme précurseur. La première, est la plus simple à mettre en œuvre et le sel métallique peut être réduit de différentes manières (chimique, irradiation, électrochimie).

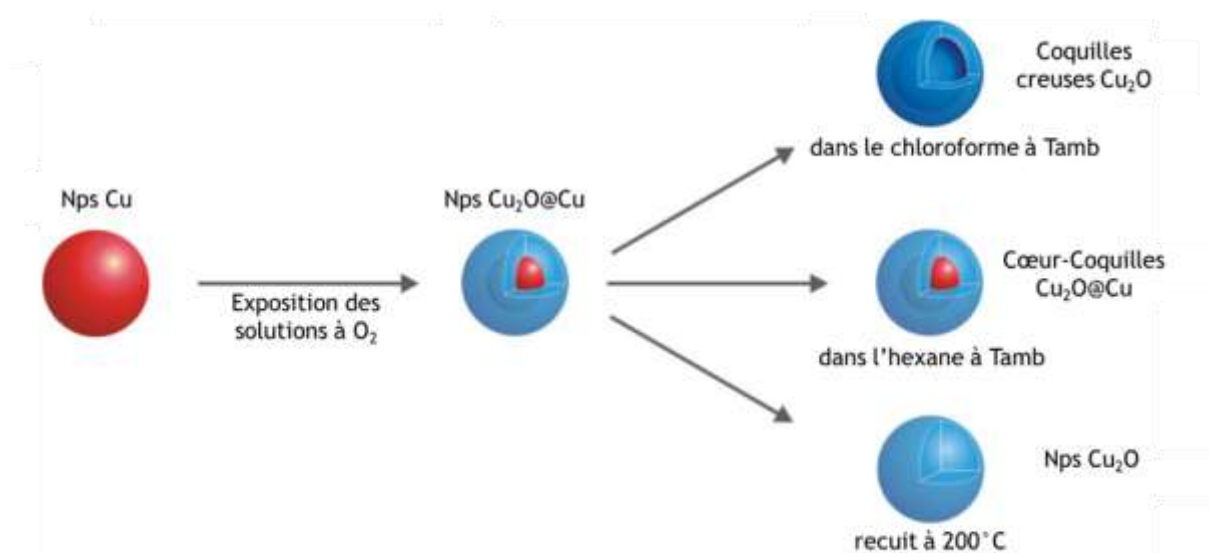




## I.1- Importance du choix du précurseur lors de la synthèse

### I.1.a- Les sels métalliques

De très nombreuses synthèses de nanoparticules de cuivre de faibles dispersion en taille et bien définies sont réalisées à des températures relativement hautes (150°C-250°C) à partir de précurseurs très courants comme les sels métalliques de cuivre Cu (I) et Cu (II).<sup>6</sup> Cependant, contrairement à l'argent et à l'or, le cuivre est extrêmement sensible à l'oxydation. Par conséquent, les synthèses de nanoparticules de cuivre métallique se déroulent généralement en milieu contrôlé et dans un environnement fortement réducteur.



**Schéma IV-2** : Rôle des conditions d'oxydation de NPs de cuivre sur la formation de différentes nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .<sup>7</sup>

Yang *et al.* ont récemment décrit la synthèse de nanoparticules de cuivre relativement monodisperses ( $8,4 \pm 0,8$  nm), par la décomposition thermique d'acétate de cuivre (I) ( $\text{CuOAc}$ ) dans la trioctylamine (TOA) en présence d'un acide phosphonique à longue chaîne alkyle (TDPA : acide tétradécylphosphonique) à 270°C.<sup>7</sup> Ces nanoparticules métalliques ont ensuite été oxydées par mises à l'air des solutions et des nanoparticules creuses de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont été obtenues dans le chloroforme, tandis que des systèmes cœur-coquilles  $\text{Cu}_2\text{O@Cu}$  se sont formés dans l'hexane à température ambiante. Cependant, lorsque l'oxydation se produit à température élevée (200°C), des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pleines sont obtenues (schéma IV-2). Yang *et al.* ont ainsi proposé un «effet Kirkendall à



l'échelle nanométrique» se produisant au cours de l'oxydation de ces particules dans le chloroforme et lié à la vitesse de diffusion du dioxygène dans le milieu.<sup>8</sup>

Une des voies de synthèses de NPs les plus utilisées est la méthode dite des « polyols », au cours de laquelle un polyalcool agit tout à la fois comme solvant, agent réducteur et (éventuellement) comme stabilisant. C'est une stratégie de synthèse bien établie à l'échelle micrométrique,<sup>9</sup> qui a été affinée pour conduire à l'obtention de nanoparticules de métaux nobles à l'échelle nanométrique.<sup>10</sup> Par cette méthode, il est possible de créer des nanoparticules métalliques de cuivre par une synthèse sous air, en présence d'une base, dans différents polyalcools incluant l'éthylène glycol (EG) à partir de précurseurs Cu (II) sous reflux.<sup>11</sup> Dans ces conditions, il se forme alors un complexe glycolate de Cu (II), jouant le rôle d'intermédiaire réactionnel et qui est réduit pour conduire à la formation de particules de cuivre métalliques. La méthode polyol peut également être utilisée dans la synthèse de particules de cuivre oxydées Cu<sub>2</sub>O. Xia *et al.* ont par exemple obtenu des nano-sphères de Cu<sub>2</sub>O de taille 50-60 nm à partir de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans l'éthylène glycol à 140 °C en présence de poly(vinylpyrrolidone) (PVP).<sup>12</sup>

A partir de ce même sel métallique Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zeng *et al.* ont décrit la synthèse de nano-sphères de Cu<sub>2</sub>O par agrégation de cristallites de CuO dans le N,N-diméthylformamide (DMF) à 150 °C, qui se sont ensuite transformés en des coquilles creuses de Cu<sub>2</sub>O.<sup>13</sup> En effet, des solvants autres que les polyalcools peuvent agir comme agents réducteurs, tel que le DMF ou les alkylamines.<sup>14</sup> Bien que Liz-Marzán *et al.*, utilisent les propriétés réductrices du DMF pour la synthèse de nanoparticules d'Ag et Au protégées par la PVP,<sup>15</sup> l'hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), un réducteur puissant, a été employée dans le cadre de la synthèse de nanoparticules de cuivre réalisée dans le DMF sous air à pression atmosphérique à une température de 40-60 °C.<sup>16,17</sup> Les synthèses de nanoparticules métalliques peuvent aussi être réalisées à plus hautes températures. Hyeon *et al.* ont obtenu des nano-sphères métalliques de cuivre bien définies dans l'oleylamine à 230 °C à partir du sel métallique Cu(acac)<sub>2</sub>, acac signifiant acétylacétone (pentane-2,4-dione).<sup>18</sup>

De nombreuses synthèses de nanoparticules métalliques de cuivre ont été réalisées sous air ambiant en utilisant des réducteurs puissants. Un exemple parmi tant d'autres, est l'obtention de nanoparticules métalliques à partir de l'injection de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O dans une solution préchauffée à 140 °C contenant de l'EG, de la PVP et l'agent réducteur NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>19</sup> La taille moyenne des particules obtenues (35 ± 5 nm, 45 ± 8 nm, 60 ± 8nm)



augmente en fonction de la masse molaire de la PVP (respectivement  $M_w = 10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 29\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 40\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Hormis l'utilisation d'hydrazine,<sup>20,21</sup> d'autres agents réducteurs forts comme les hydrures<sup>22,23</sup> solubles dans des solvants aqueux ou organiques, peuvent également être utilisés. Pileni *et al.* ont eu recours à l'utilisation de micelles inverses au cours de la synthèse de nanoparticules métalliques.<sup>24,25</sup> Initialement, des nano-sphères métalliques de cuivre ont été obtenues par la réduction de cuivre Cu(II) ( $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ ), (AOT : bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate)), par un excès d'hydrazine ( $[\text{Cu}(\text{AOT})_2]/[\text{N}_2\text{H}_4] = 1/3$ ) à température ambiante sous atmosphère inerte. La réaction se déroule dans une solution d'isooctane en présence d'eau, ce qui permet au  $(\text{Cu}(\text{AOT})_2)$  de s'auto-assembler en micelles inverses de forme et de taille contrôlées, et qui agissent comme des nano-réacteurs pour la synthèse des nanoparticules.<sup>21</sup> Dans ce système, la forme des nanoparticules est fortement influencée par le ratio  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Cu}(\text{AOT})_2]$ , notamment pour des nano-objets à faible dispersion en taille ( $7,8 \pm 1,1\ \text{nm}$ ) obtenus pour un ratio  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Cu}(\text{AOT})_2] = 20$ .

En utilisant les micelles comme nano-réacteurs, il est également possible de synthétiser des objets à partir de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$ . Hou *et al.* ont utilisé un système biphasique eau/toluène donnant lieu à la formation de nanoparticules métalliques.<sup>26</sup> Dans un premier temps, le sulfate de cuivre est réduit en phase aqueuse par l'hydrazine en présence de bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB) et dans un second temps un échange de ligand se produit par l'ajout d'une phase organique contenant des alcanethiols comme agent stabilisant. Plus récemment, dans le cadre du développement de procédés chimiques « verts » (économie d'atomes, produits naturels, diminution des rejets de sous-produits toxiques, ...), des synthèses plus respectueuses de l'environnement ont vu le jour. En effet, à partir de sulfate de cuivre en solution aqueuse, des nanoparticules métalliques de cuivre ont été obtenues en utilisant des éléments stabilisants naturels tels que le lait de vache ou encore le jus de citron.<sup>27</sup>

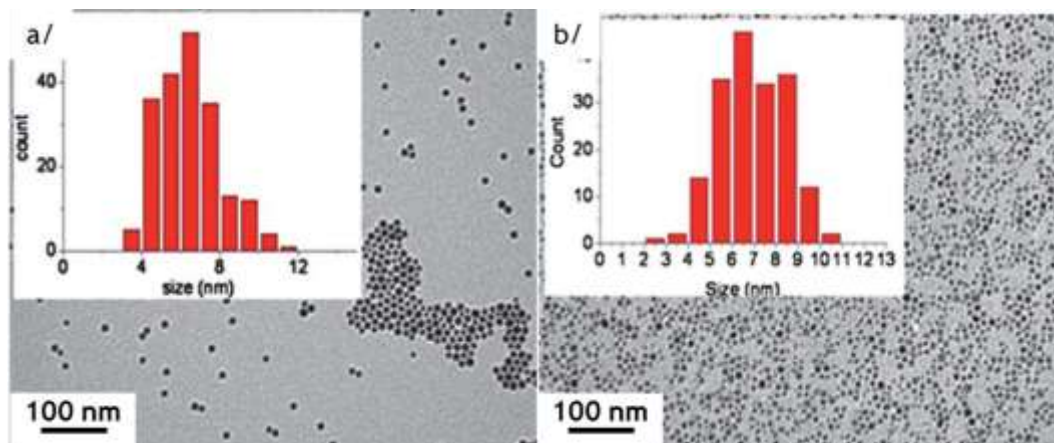
### I.1.b- Les précurseurs organométalliques

La synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxydes à partir de précurseurs organométalliques peut se faire soit par simple thermolyse soit par réduction sous atmosphère réductrice (dihydrogène ou monoxyde de carbone) à basse température



(gamme de température allant de la température ambiante à 150°C).<sup>28</sup> La réactivité de précurseurs organométalliques de cuivre tel ([CpCu(<sup>t</sup>BuNC)], Cp = cyclopentadienyl, <sup>t</sup>Bu = tert-butyl, NC = isocyanide ;<sup>29</sup> MesCu, Mes = mesityl<sup>30</sup>) a été exploitée pour synthétiser des nanomatériaux. La décomposition de ce précurseur sous pression de monoxyde de carbone et en présence de phosphines comme agents stabilisants conduit à l'obtention de nanoparticules présentant une taille moyenne de l'ordre de 20 nm. En particulier, des nanoparticules métalliques de taille moyenne  $3,1 \pm 0,9$  nm ont été obtenues à partir du précurseur [Mes<sub>5</sub>Cu<sub>5</sub>] sous 4 bars de dihydrogène dans le toluène en présence d'octylamine à 100°C, en passant probablement par un complexe intermédiaire d'amide de cuivre (I).<sup>30</sup> Notons l'importance de la longueur de la chaîne alkyle de l'amine qui assure la stabilisation des nano-objets formés par répulsion stérique, les terminaisons fonctionnelles amine étant en interaction avec la surface des nanoparticules. Chaudret *et al.* ont montré que le diamètre moyen augmente et que la distribution de tailles s'élargit ( $5,5 \pm 2,6$  nm) lorsqu'une amine à plus longue chaîne alkyle comme la dodécylamine (DDA) est utilisée au lieu d'une amine à plus courte chaîne alkyle comme l'octylamine (OA).

Les alkoxydes peuvent aussi conduire à des nanoparticules métalliques de cuivre monodisperses. C'est le cas au cours de la décomposition thermique du précurseur [Cu(OCH(Me)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], sous atmosphère contrôlée, qui est injecté dans une solution de HDA (HDA = hexadécylamine) à 300°C.<sup>31</sup> Cependant, les espèces 1-diméthylaminopropan-2-ol et 1-diméthylaminopropan-2-one sont formées au cours de la synthèse. Par comparaison, les ligands allyliques et cyclopentadiényles des précurseurs organométalliques présentés précédemment sont hydrogénés au cours de la synthèse et les espèces alkyles résultantes n'interagissent pas avec la surface de cuivre. De plus, le rôle des stabilisants tels que les alkylamines ou les acides carboxyliques alkyles n'est pas anodin : ces derniers vont fortement influencer la cinétique de formation des nanoparticules et sont, par conséquent, un moyen de contrôler les paramètres morphologiques des nanoparticules, incluant la monodispersité et la taille.



**Figure IV-1** : Observations en TEM de nanoparticules de cuivre synthétisées à partir de :  
(a) 0,1 eq. de DDA ; (b) 0,1 eq. de HDA.<sup>32</sup>

Barrière *et al.* ont décrit la synthèse de nanoparticules métalliques de cuivre<sup>32</sup> synthétisées à partir d'un complexe amidinate de cuivre CuAmd et développé par Gordon *et al.*,<sup>33</sup> réduit sous dihydrogène à 110°C. Lorsque la DDA est utilisée comme agent stabilisant à une teneur de 0,1 eq. par rapport aux atomes de cuivre, une solution colloïdale rouge de nanoparticules métalliques de taille moyenne  $7,9 \pm 2,5$  nm est obtenue ainsi qu'une métallisation des parois du réacteur. Par contre, l'utilisation comme agent stabilisant de la HDA, une amine à chaîne alkyle plus longue, conduit à l'obtention d'une solution colloïdale rouge de nanoparticules de cuivre de taille moyenne  $6,9 \pm 1,8$  nm et d'une moindre métallisation des parois du réacteur (figure IV-1). Le niveau de métallisation des parois du réacteur indique que les nanoparticules de cuivre sont mieux stabilisées dans le cas d'une amine à longue chaîne alkyle. De plus, une augmentation de la quantité de HDA (0,5 eq.) conduit à l'obtention de nanoparticules métalliques de faible distribution en taille et de taille moyenne  $8,4 \pm 0,9$  nm.

Le complexe métallique CuAmd a également été utilisé par Fischer *et al.* comme précurseur dans la synthèse de nanoparticules métalliques de cuivre et de laiton (alliage Cu/Zn).<sup>34</sup> Pour cela, le précurseur est dissout dans un liquide ionique ([BMIm][BF<sub>4</sub>], 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) ou dans du propylène carbonate (PC) et est décomposé par irradiation micro-ondes à 220°C. Une co-décomposition du précurseur amidinate de cuivre (I) et amidinate de zinc (II) conduit à l'obtention de nanoparticules Cu/Zn actives en catalyse, notamment dans la formation du méthanol.

## I.2- Maîtrise de la morphologie à l'échelle nano



En faisant varier différents paramètres lors de la synthèse chimique en solution, il est possible de contrôler la forme des nano-objets créés.<sup>35</sup> A l'état nanoparticulaire, le cuivre n'existe pas uniquement sous forme de nano-sphères mais présente une zoologie de nanoparticules très riches dont nous allons aborder succinctement les points essentiels.

Nous avons vu que des nano-sphères de cuivre pouvaient être obtenues à température ambiante par la réduction de cuivre (II) ( $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ ) avec un excès d'hydrazine ( $[\text{Cu}(\text{AOT})_2]/[\text{N}_2\text{H}_4] = 1/3$ ). Cependant, une concentration moins forte d'hydrazine conduit à l'obtention de décaèdres (figure IV-3 (a)) et de cubes métalliques de cuivre.<sup>36,37</sup> Il est établi en catalyse que l'adsorption d'une molécule sur une surface métallique de cuivre modifie l'énergie de cette surface et peut conduire à sa restructuration.<sup>38,39</sup>

Dans les synthèses de solutions colloïdales, la formation de cubes à partir de cuboctaèdres implique une croissance sélective des faces (111) (figure IV-2) qui sont les faces les plus stables pour les métaux de structure cristalline cubique à faces centrées cfc (Cu, Ag, Au) en l'absence de stabilisants.<sup>10,40,41,42,43,44</sup> De plus, la forme cuboctaédrique peut être préservée si la vitesse de croissance des faces (100) et (111) est identique. En l'absence de stabilisants, la croissance va avoir lieu préférentiellement suivant les faces (100) de plus grande énergie, ce qui conduit à l'obtention de polyèdres pour lesquels la surface est majoritairement constituée de faces (111). Par contre, en présence de stabilisants, les interactions avec la surface viennent modifier les énergies de surface des faces, revenant ainsi à contrôler la vitesse de croissance de chacune des faces.<sup>45</sup>

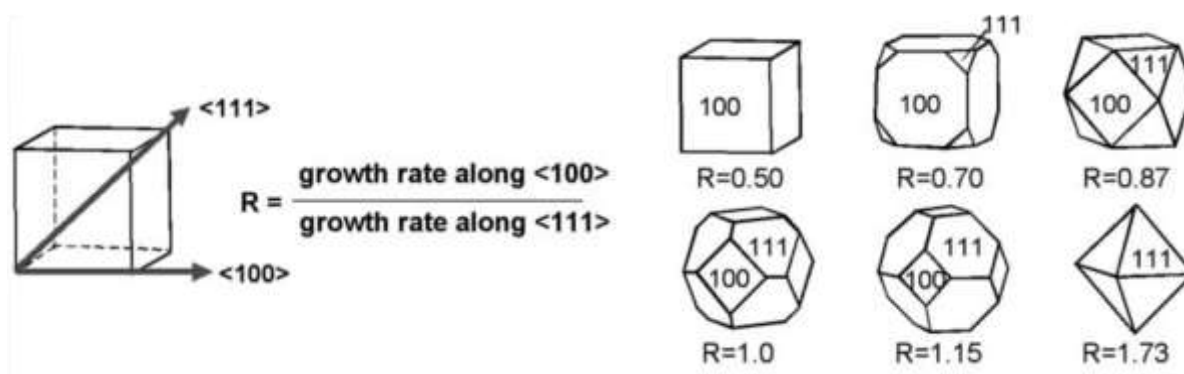
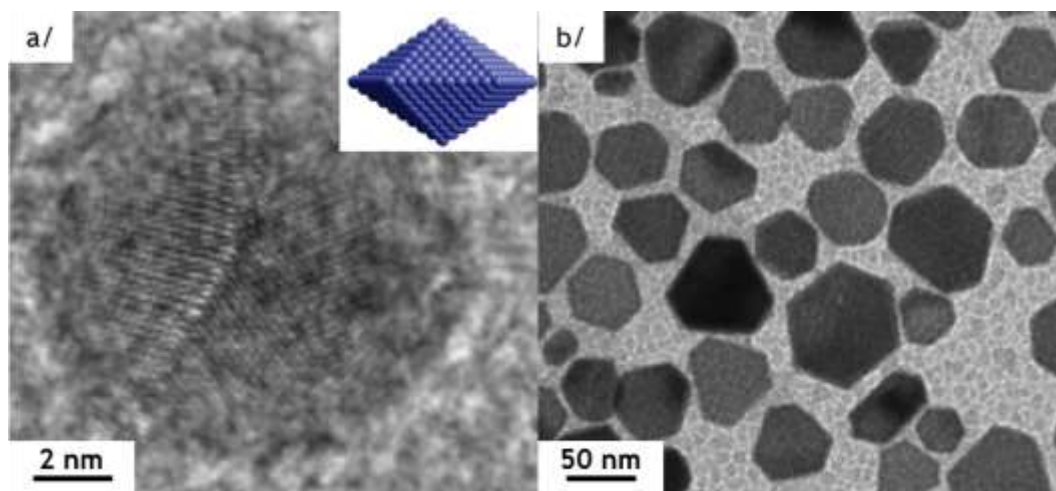


Figure IV-2 : Différentes morphologies polyédriques pour des métaux de structure cfc dépendant du rapport  $R$ .<sup>45</sup>

Xia *et al.* ont décrit la synthèse de nano-cubes de cuivre (figure IV-4 (b)) en solution aqueuse à  $100^\circ\text{C}$  à partir d'un sel de cuivre (II)  $\text{CuCl}_2$ , de glucose (jouant le rôle de



réducteur), et de HDA (comme agent stabilisant).<sup>46</sup> L'arête moyenne des nano-cubes varie entre 50 et 200 nm suivant la durée de la réaction. Cependant, la quantité de stabilisant, en l'occurrence ici la HDA avait un rôle important sur la morphologie : en effet, en doublant la concentration de HDA, ils ont principalement obtenu des nano-fils de cuivre de (diamètre moyen  $24 \pm 4$  nm) et de longueur allant de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres, bien qu'une faible quantité de nano-cubes coexistent avec les nano-fils formés.<sup>46,47</sup>



**Figure IV-3** : Observations en TEM : (a) d'un décaèdre de cuivre<sup>36</sup> ; (b) de nano-plaques de cuivre.<sup>48</sup>

De nombreux auteurs ont montré que la nature de l'agent stabilisant et du précurseur sont importantes : en effet, c'est l'adsorption des stabilisants sur des faces préférentielles des germes qui va conduire à une croissance anisotrope pour aboutir à l'obtention de nano-fils<sup>49,50,51</sup> (figure IV-4 (a)) ou de nano-bâtonnets.<sup>52</sup>

Liz-Marzán *et al.* ont étudié la formation de nano-plaques de cuivre (figure IV-3 (b)) à partir de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , de PVP, et d'hydrazine avec un rendement de 100% sous atmosphère contrôlée.<sup>48</sup> Ces nano-plaques présentent une base triangulaire tronquée, un diamètre moyen de  $48,2 \pm 7,8$  nm, et une épaisseur moyenne de  $19,5 \pm 1,5$  nm. Bien que les propriétés réductrices du DMF aient été étudiée auparavant dans leur groupe pour la synthèse de nanoparticules d'argent et d'or protégée par la PVP, l'hydrazine, un réducteur plus fort a été utilisé dans le cas du cuivre.<sup>15</sup> A partir d'études menées en UV-Visible, les auteurs ont mis en évidence la formation initiale d'un premier complexe Cu (II)-PVP à partir de la PVP et du précurseur  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  puis d'un second complexe intermédiaire  $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}[\text{AcO}]_2^-$  après ajout de l'hydrazine. Celui-ci se décompose à  $60^\circ\text{C}$  et conduit à



la formation de nano-plaques de cuivre. Cependant, même si d'autres auteurs ont étudié la formation de nano-plaques métalliques de cuivre<sup>53,54</sup> le mécanisme de formation reste non élucidé à ce jour.

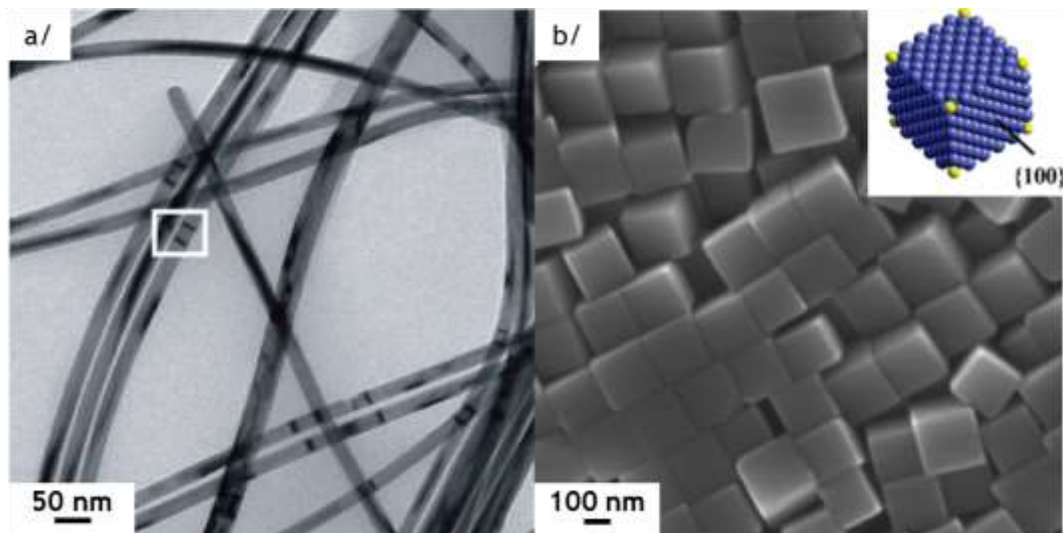


Figure IV-4 : Observations en SEM : (a) de nano-fils de cuivre ; (b) de nano-cubes de cuivre.<sup>46</sup>

### I.3- Les propriétés plasmoniques : un traceur de l'oxydation des nanoparticules

#### I.3.a- Qu'est-ce qu'un plasmon ?

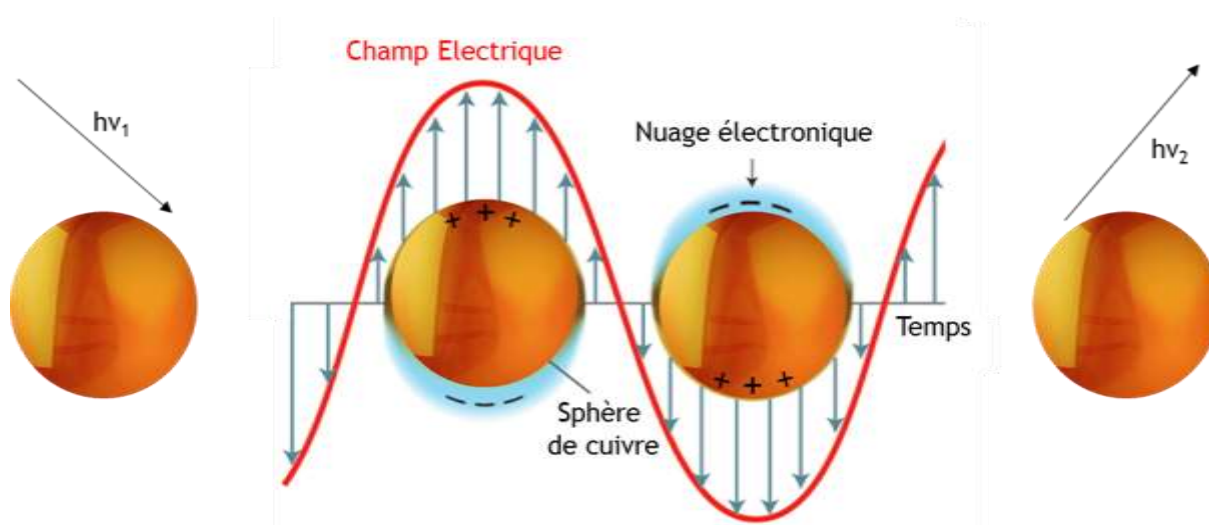
C'est par analogie avec le composant sanguin que Langmuir appela « plasma » l'état du gaz ionisé qu'il observait dans certaines zones d'une ampoule à filament de tungstène.<sup>55</sup> Le plasma, ce mélange plus ou moins dense et énergétique de particules mobiles chargées électriquement, sera restreint ici à un ensemble électriquement neutre de charges très mobiles (les électrons) et de charges presque fixes de signe opposé (les ions). Une des nombreuses propriétés des corps solides, et notamment des métaux, est que la séparation spatiale de charges de signe opposé génère un champ électrique qui entretient des oscillations longitudinales collectives. La fréquence propre de ces oscillations est donnée par la relation :  $\omega_p = (4\pi Ne^2/\epsilon_0 m)^{1/2}$ , pour  $N$  électrons libres de charge  $e$  et de masse  $m$  globalement déplacés par rapport à  $N$  ions.<sup>56</sup>





En particulier, les oscillations collectives de charges de surface sont appelées plasmon de surface ou encore plasmon-polaritons lorsqu'on veut insister sur le couplage avec le champ électromagnétique externe. Nous pouvons distinguer deux cas :

- Les plasmons guidés par la surface de couches minces métalliques planes, qui se propagent avec une vitesse de phase de l'ordre de celle de la lumière ;
- Les plasmons que l'on rencontre dans les particules métalliques de dimension sub-longueur d'onde : il s'agit alors d'oscillations électroniques dipolaires limitées à la particule nanoscopique.



**Figure IV-5 :** Mouvement d'oscillation électronique dipolaire d'une particule métallique sphérique de cuivre.<sup>57</sup>

Dans le cas d'une particule métallique (Cu, Ag, Au) soumise à un champ électromagnétique externe (comme la lumière) dont la longueur d'onde est très grande par rapport à la taille de la particule, il peut y avoir un couplage du plasmon avec la lumière. Par analogie avec les systèmes mécaniques oscillants (ressort, pendule), lorsque la fréquence propre du plasmon (le résonateur) et la fréquence de l'onde électromagnétique externe (l'excitateur) sont égales, alors le système entre en résonance, et on parle de résonance de plasmon de surface. Au sein d'une particule, les cations métalliques restent immobiles alors que le nuage électronique se déplace, ce qui conduit à un excès de charges négatives sur un pôle de la particule et un excès de charges positives sur le pôle opposé (figure IV-5) : c'est le point de vue développé dans la théorie de Mie. Le champ électrique induit du fait de la séparation des charges va inciter le système à revenir à l'équilibre par des oscillations collectives des électrons à la fréquence plasmon  $\omega_p$ .<sup>58</sup>



C'est le phénomène de résonance du plasmon de surface qui explique la coloration rouge (liée à la présence d'une bande d'absorption dans le domaine du visible) de nanoparticules de cuivre. En effet, la résonance a lieu lorsque les longueurs d'onde de l'oscillation du nuage électronique et de l'onde lumineuse incidente sont égales.

La résonance plasmonique de surface peut être influencée par la nature, la taille, la forme, et le milieu environnant des nanoparticules. Ce sont pour les métaux cuivre, argent et or que les propriétés optiques ont été le plus étudiées car la longueur d'onde de leur bande plasmon est localisée dans le domaine du Visible.<sup>59</sup> Lorsque la taille des nano-objets est inférieure à environ 3 nm, la résonance plasmon se localise vers les plus courtes longueurs d'onde (décalage vers le bleu) et a tendance à disparaître.<sup>60</sup> Par contre, si les particules sont trop grandes, la résonance plasmon de surface n'est plus bipolaire mais multipolaire, la section efficace d'absorption se décale vers les plus grandes longueurs d'onde (vers le rouge) et le phénomène de diffusion n'est plus négligeable.<sup>60,61</sup> De plus, en fonction de la forme de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à cette morphologie.<sup>62,63</sup> Enfin, la résonance plasmonique dépend également du milieu environnant les nanoparticules puisque la constante diélectrique du milieu environnant  $\epsilon_m$  est reliée à la fréquence propre du plasmon  $\omega_p$  par la relation :  $\epsilon_m = 1 - \omega^2/\omega_p^2$ .<sup>64</sup>

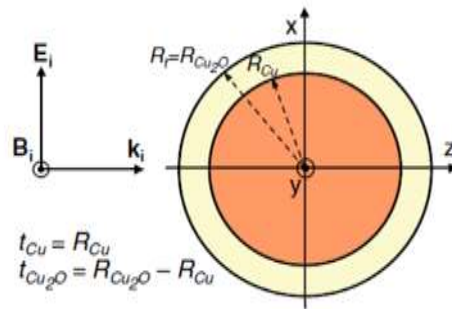
En jouant sur la taille, la forme et le milieu environnant, il est possible de modifier la fréquence de la résonance plasmonique afin d'affiner les propriétés optiques pour des applications en catalyse,<sup>65,66,67,68,69</sup> ou en tant que capteurs biochimiques.<sup>70,71,72,73</sup> Dans le cas du cuivre, l'oxydation des nano-objets peut se produire, ce qui entraîne une modification de la constante diélectrique du milieu environnant le cœur métallique, modifiant ainsi la résonance plasmonique.

### **1.3.b- Résistance à l'oxydation des nanoparticules métalliques de cuivre**

De nombreuses études ont été réalisées sur la modification de la résonance plasmonique au cours de l'oxydation de nano-objets de cuivre, afin de mieux comprendre les mécanismes oxydatifs dans des systèmes complexes.<sup>74,75,76,77</sup> La préparation de nano-



objets de cuivre présentant une meilleure résistance à l'oxydation sous air peut être ainsi guidée par le suivi de leurs propriétés de résonance plasmonique.



**Figure IV-6** : Représentation schématique des systèmes étudiés par Pal *et al.*  $E_i$  et  $B_i$  sont respectivement les champs électrique et magnétique, et  $k_i$  est le vecteur d'onde.<sup>78</sup>

A l'aide de simulations, Pal *et al.* ont étudié la résonance plasmonique de particules sphériques (de taille respective 10 et 50 nm) en se référant à la théorie de Mie.<sup>78</sup> Pour cela, ils ont simulé des spectres d'absorption optique pour différents systèmes cœur-coquilles  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu}$  qui présentent tous le même rayon total  $R_t$  mais dont l'épaisseur  $t_{\text{Cu}_2\text{O}}$  de la coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  augmente au détriment du rayon  $t_{\text{Cu}}$  du cœur métallique de cuivre (figure IV-6).

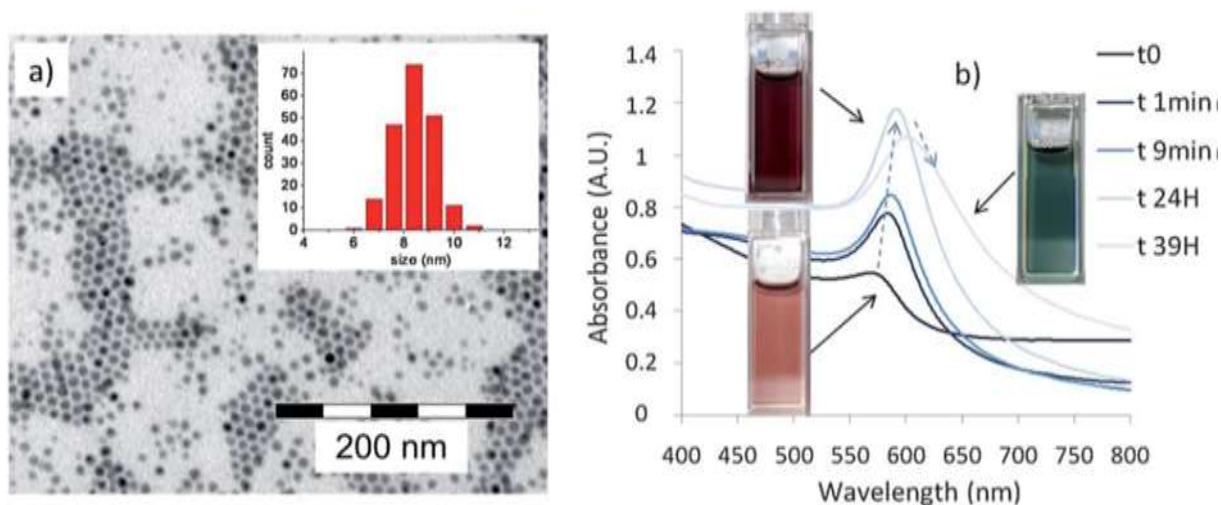
Ils ont démontré que les particules de cuivre oxydées en surface pouvaient présenter des avantages pour des applications plasmoniques. En effet, la longueur d'onde de la résonance plasmonique peut être affinée en fonction de l'épaisseur de la coquille d'oxyde et, de plus, il est possible d'obtenir une réponse plasmonique exaltée (gain de 25 à 30%) pour de minces couches d'oxyde de cuivre. Plusieurs auteurs ont proposés trois phénomènes différents pouvant être à l'origine de l'exaltation de la réponse plasmonique de nanoparticules de cuivre.

Le premier, proposé par Saunders *et al.*, concerne l'influence sur la réponse optique des solvants présentant des liaisons  $\pi$  tels que le benzène, le toluène ou les alcènes.<sup>79</sup> En étudiant les premiers stades de l'oxydation de nanoparticules de cuivre dans différents solvants par spectroscopie UV-Visible, ces auteurs ont montré que dans des solvants comportant des liaisons  $\pi$ , l'intensité de la réponse plasmonique est initialement réduite avant qu'une exaltation n'apparaisse. En effet, sous atmosphère contrôlée avant oxydation, le partage de la densité électronique entre les électrons  $\pi$  du solvant et les bandes de conduction partiellement remplies du cuivre métallique en surface, conduit à un amoindrissement des oscillations électroniques libres, responsable de la résonance





Comme nous l'avons vu, Barrière *et al.* ont réalisé la synthèse de nanoparticules métalliques de cuivre à partir de l'hydrogénolyse du précurseur CuAmd dans le toluène à 110°C en présence de 0,5 eq. de HDA. Une analyse UV-Visible de la solution colloïdale obtenue met en évidence une bande de résonance électromagnétique (bande plasmon de surface), responsable de la coloration rouge du cuivre à l'état nanoparticulaire, centrée à 569 nm.<sup>83,84</sup> Une fois la solution exposée à l'air, l'intensité de la bande de résonance plasmonique augmente d'un facteur 3 après 24h d'oxydation et la coloration rouge de la solution devient plus sombre (figure IV-8). L'intensité de la bande de résonance plasmonique est très sensible à la constante diélectrique  $\epsilon_s$  de la coquille de la particule et une augmentation de  $\epsilon_s$  conduit à une augmentation de l'absorbance de la résonance plasmonique de surface.<sup>85</sup> Initialement, la surface du cuivre est entourée d'espèces alkylamines présentant une faible constante diélectrique (proche de 2,7) alors qu'après oxydation, la coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présente une forte constante diélectrique (proche de 9).<sup>32,86</sup> Au fur et à mesure de la durée d'oxydation, l'intensité de cette bande plasmonique décroît, au fur et à mesure que la taille du cœur de cuivre se réduit.<sup>85</sup>



**Figure IV-8 :** (a) Image TEM de nanoparticules de cuivre stabilisées par 0,5 eq. HDA ; (b) Analyse UV-Visible de la solution colloïdale en fonction de la durée d'oxydation.<sup>32</sup>

Par la suite, Stoykovich *et al.* ont étudié l'influence de la température sur la cinétique d'oxydation de nanoparticules de cuivre.<sup>87</sup> Ils ont montré que pour une température inférieure à 200°C, une oxydation à l'air entraîne la formation de coquilles creuses de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , alors que des températures plus élevées conduisent à des particules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pleines, ce qui est en accord avec les résultats de Yang *et al.*<sup>7</sup>



Dans le cas d'une oxydation très lente des nanoparticules de cuivre, la sensibilité de la résonance des plasmons de surface permet de suivre d'infimes modifications ayant lieu à la surface des nanoparticules. Ce mécanisme est intéressant dans le cas d'un métal oxydable comme le cuivre pour disposer d'une technique permettant de contrôler précisément les conditions de synthèse appropriées pour protéger des nanoparticules contre l'oxydation. Dans le cas de métaux nobles comme l'or ou l'argent, ce mécanisme perd de l'importance grâce à la meilleure stabilité sous air de ces métaux sous forme nanoparticulaire. Les nanocristaux d'argent sont notamment couramment employés comme sonde permettant d'exalter les signaux Raman de molécules greffées à leur surface (SERS : « Surface Enhanced Raman Scattering »).

## II- Nanocristaux d'argent

### II.1- Importance du choix du précurseur lors de la synthèse

#### II.1.a- Les sels métalliques

En ce qui concerne la synthèse de particules d'argent à partir de sels métalliques, il existe plusieurs méthodes de synthèse que nous pouvons classer en 4 catégories : chimique, physique, photochimique et biologique. Chacune de ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients en termes de coût, contrôle de la taille des particules et de leur degré de distribution. Les méthodes physiques ne seront pas présentées dans ce manuscrit.

Tout comme les synthèses de nanoparticules de cuivre, la grande majorité des méthodes chimiques pour produire des nano-objets d'argent sont basées sur la technique polyol, le sel métallique  $\text{AgNO}_3$  étant le précurseur le plus utilisé. En effet, la dissolution de  $\text{AgNO}_3$  dans des solvants permet d'être en présence d'ions  $\text{Ag}^+$  qui peuvent se coordonner aux molécules de solvant ou de l'agent stabilisant.<sup>88</sup>

Généralement, les méthodes chimiques se déroulent en solution et font appel à trois composants principaux : le précurseur métallique, l'agent réducteur et l'agent stabilisant. La formation de solutions colloïdales par la réduction de sels métalliques implique une étape de nucléation suivi d'une étape de croissance. Ces étapes vont conditionner la taille et la forme des nano-objets d'argent. En effet, pour la synthèse de



nanoparticules d'argent présentant une distribution de tailles uniforme, il est nécessaire que tous les nucléi se forment en même temps afin qu'ils présentent tous une taille similaire avant de subir une même étape de croissance. Ces deux étapes clés peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres réactionnels tels que la température, le pH, le précurseur, l'agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ , EG, glucose), l'agent stabilisant (PVA, PVP, oléate de sodium).<sup>89,90,91</sup>

Des nano-cubes d'argent ont été synthétisés en grande quantité par réduction du nitrate d'argent avec de l'éthylène glycol (EG) en présence de PVP.<sup>92</sup> Dans ce cas, l'EG joue à la fois le rôle de réducteur et de solvant. Il a été montré que le ratio de PVP par rapport à  $\text{AgNO}_3$  joue un rôle important sur la morphologie et la taille des objets obtenus. Des nanoparticules sphériques de taille moyenne  $17 \pm 2$  nm peuvent être obtenues par la méthode polyol en jouant sur la vitesse d'injection du précurseur ( $2,5 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et sur la température ( $100^\circ\text{C}$ ).<sup>93</sup> L'injection du précurseur à chaud induit une nucléation rapide en un court laps de temps assurant la création de petites particules d'argent avec une faible distribution de tailles. De plus, des nanoparticules d'argent peuvent être préparées dans un système paraffine oleylamine liquide<sup>94</sup> : dans ce cas, le procédé de formation des objets se déroule en trois étapes : croissance, incubation et mûrissement d'Ostwald. La force de ce procédé réside dans l'utilisation de seulement trois produits chimiques :  $\text{AgNO}_3$ , la paraffine et l'oleylamine. Le haut point d'ébullition de la paraffine ( $300^\circ\text{C}$ ) permet de disposer d'une large gamme de température ce qui rend possible le contrôle de la taille des objets par la température. Cependant, la taille des nanoparticules d'argent peut aussi être contrôlée en jouant sur le ratio entre l'oleylamine et le sel métallique.

Les stratégies de synthèses photo-induites peuvent être réparties en deux approches distinctes, que sont la photophysique (approche top down) et la photochimie (approche bottom up). Nous ne nous intéresserons ici qu'aux synthèses photochimiques qui consistent en la réduction d'ions métalliques par des intermédiaires réactionnels générés photo-chimiquement tels que des molécules excitées et des radicaux.<sup>95,96</sup> La photo-réduction directe d' $\text{AgNO}_3$  en présence de citrate de sodium a été menée par Saniger *et al* avec différentes sources lumineuses (UV, lumière blanche, bleue, cyan, verte et orange) à température ambiante.<sup>97</sup> Le procédé de modification de la source lumineuse conduit à une solution colloïdale avec des propriétés optiques distinctes qui peuvent être reliées à la taille et la forme des particules. De nombreuses études ont été réalisées en solution aqueuse à partir d' $\text{AgNO}_3$  en jouant sur la nature des agents stabilisants et réducteurs qui peuvent être la même entité.<sup>98,99</sup> Les synthèses photochimiques permettent le contrôle de



la génération in situ des espèces réductrices et peuvent être appliquées dans des milieux variés tels que des émulsions, des films polymères, des verres, des cellules, etc. Ce sont des procédés propres et faciles d'utilisation.<sup>96</sup>

Dans le cas des synthèses biochimiques, les agents réducteurs et stabilisants sont des molécules issues du monde vivant à partir de bactéries, champignons, levures, algues ou plantes.<sup>100</sup> Par exemple, Suresh *et al* ont reporté l'utilisation comme agent réducteur d'une bactérie, *Shewanella oneidensis*,ensemencée avec une solution d'AgNO<sub>3</sub>.<sup>101</sup> La formation de petites particules sphériques d'argent dont la taille varie entre 2 et 11 nm a pu être observée. Ces particules d'argent sont stables, hydrophiles, et obtenues par une méthode économique, simple, reproductible, et nécessitent moins d'énergie que les autres voies de synthèses (chimiques, photochimiques). De plus, l'acide lactique issu de bactérie comme *Lactobcillus* spp. a été utilisé à la fois comme agent réducteur et comme stabilisant par Sintubin *et al*.<sup>102</sup> En fonction des espèces de *Lactobcillus* utilisées, des nanoparticules de tailles différentes ont été obtenues, les plus petites étant produites par *L. fermentum* et ont un diamètre moyen de 11,2 nm.

Les trois méthodes de synthèses présentées précédemment se basent toutes sur l'utilisation du même sel métallique, AgNO<sub>3</sub> qui est un précurseur courant dans la synthèse de nano-objets d'argent. Bien qu'il ne soit pas le seul, il reste le plus utilisé.<sup>103</sup>

### II.1.b- Les précurseurs organométalliques

Tout comme pour la synthèse de nano-objets de cuivre, les précurseurs organométalliques ont été très peu utilisés dans les synthèses de nanoparticules d'argent.

Howdle *et al*. ont reporté la synthèse de nanoparticules d'argent stabilisées par le (poly(vinylalcool) hydrolysé (PVA), la PVP, ou l'amidon par hydrogénolyse à 80°C du précurseur (1,5-cyclooctadiene)(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato) argent (I), [Ag(hfac)(1,5-COD)].<sup>104</sup> Le système biphasique permet l'hydrogénolyse en milieu organique et une fois formées, les nanoparticules stabilisées sont transférées en solution aqueuse. L'avantage de cette méthode est l'absence d'ions métalliques résiduels en solution aqueuse.





Récemment, Soulantica *et al.* ont étudié les propriétés plasmoniques de nanoparticules constituées d'un alliage Au-Ag synthétisées à partir d'un précurseur bimétallique  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]$ , décomposé par hydrogénolyse en milieu organique en présence de HDA.<sup>105</sup> Enfin, il existe des études portant sur la formation de films métallique nanostructurés à partir de précurseurs organométalliques.<sup>106,107</sup>

## II.2- Maîtrise de la morphologie à l'échelle nano

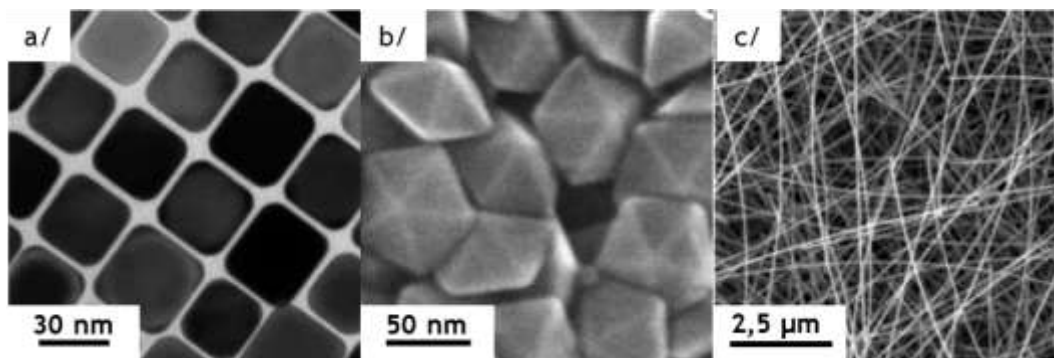
Comme nous l'avons vu dans le cas du cuivre, en jouant sur les paramètres de synthèse, il est possible de contrôler non seulement la taille mais également la forme des nano-objets. A ce titre, l'élément argent présente lui aussi une zoologie de nano-objets très riche.

Des nano-cubes d'argent (figure IV-9 (a)) ont été obtenus par Sun *et al.* en utilisant du chlorure de dimethyl distearyl ammonium (DDAC) dans un mélange chaud (260 °C) d'oleylamine et d'octylether.<sup>108,109</sup> L'octyléther sert à solubiliser le DDAC et l'oleylamine va réduire et stabiliser les ions  $\text{Ag}^+$  issu d' $\text{AgNO}_3$ . A haute température, le DDAC libère des ions chlorure qui vont participer à la formation instantanée de nanocristaux d' $\text{AgCl}$  à partir des ions  $\text{Ag}^+$  au moment où le sel métallique est injecté dans le milieu réactionnel. Pendant ce temps, les ions  $\text{Ag}^+$  sont également réduits par l'oleylamine et conduisent à la formation de nanoparticules présentant une géométrie pentagonale (« twinned nanoparticle »). La réaction se poursuit en réduisant les nanocristaux d' $\text{AgCl}$  en particules d'argent monocristalline avec une morphologie polyédrique. Enfin, le mûrissement d'Ostwald facilite la croissance de cubes d'argent à travers la consommation des objets initiaux et des nano-cubes de taille moyenne 34 nm sont obtenus. Les ions chlorures jouent un rôle dans la morphologie finale des objets obtenus. En effet, Xia *et al.* ont montré qu'en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une synthèse polyol classique, il est possible d'obtenir des nano-cubes monodisperses et parfaits.<sup>110</sup> Il existe de nombreux exemples de synthèse de nano-cubes d'argent.<sup>111,112</sup>

D'autre part, les décaèdres (figure IV-9 (b)) et les icosaèdres représentent les deux morphologies typiques de nanoparticules présentant une structure pentagonale.<sup>113,114,115,116</sup> Les nanoparticules icosaédriques de tailles supérieures à 30 nm sont très peu courantes du



fait de trop fortes contraintes tridimensionnelles, ce qui est confirmé par des observations expérimentales et des prévisions théoriques. Par comparaison les particules décaédriques d'argent peuvent facilement être allongées le long de leur axe de symétrie d'ordre 5 pour former des nanofils.<sup>117,118</sup> De ce fait, de nombreuses publications décrivent la synthèse de nano-fils<sup>119,120,121,122,123</sup> (figure IV-9 (c)) et nano-bâtonnets d'argent.<sup>124,125</sup>



**Figure IV-9 :** Observations : (a) de nano-cubes en TEM<sup>108</sup> ; (b) de décaèdres<sup>114</sup> ; (c) et de nano-fils d'argent en SEM.<sup>118</sup>

Cependant, lorsque les solvants polyol sont remplacés avec du DMF, les ions  $\text{Ag}^+$  peuvent être réduits pour former des nano-plaques. En effet, Liz-Marzán *et al.* ont montré que le DMF est un solvant organique avec un pouvoir réducteur fort vis-à-vis des ions métalliques.<sup>126</sup> Parmi ces nano-plaques, la morphologie triangulaire a été particulièrement étudiée, puisque les pointes des nano-triangles concentrent une grande majorité de l'énergie plasmon.<sup>127,128,129,130,131</sup>

### II.3- Les propriétés plasmoniques des nanocristaux : pour la détection des ligands en surface

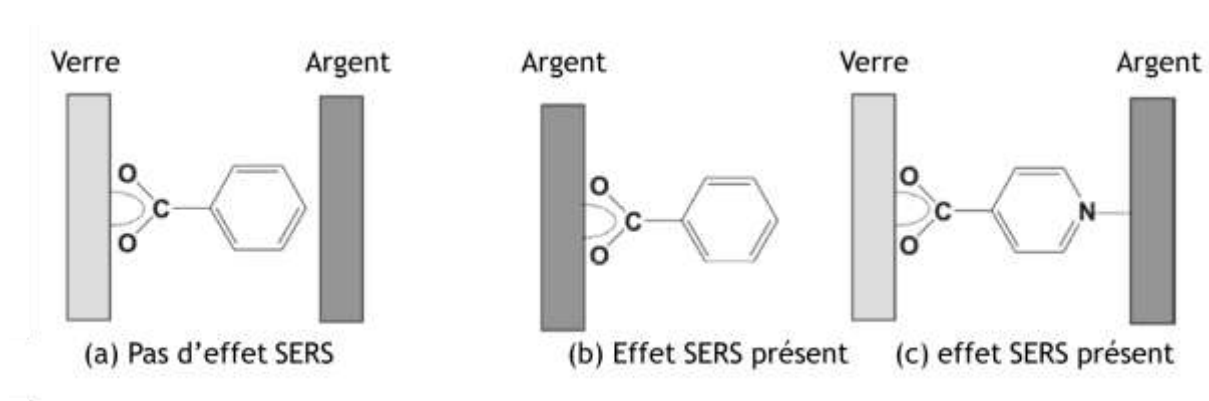
#### II.3.a- Qu'est-ce que l'effet SERS ?

L'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) a été découvert par Fleischmann *et al.* en 1974, au cours de l'observation d'intensités anormalement élevées sur le spectre Raman de molécules de pyridine adsorbées sur la surface rugueuse d'une cellule électrochimique en argent.<sup>132</sup> En 1977, Jeanmaire et Van Duyne puis Creighton et Albrecht découvrent qu'il existe en fait un effet d'amplification intrinsèque à la surface du métal, permettant d'intensifier d'un facteur d'environ  $10^6$  le signal Raman diffusé de molécules adsorbées sur une surface métallique rugueuse.<sup>133,134</sup> Plus tard, les travaux de Nie *et al.*,



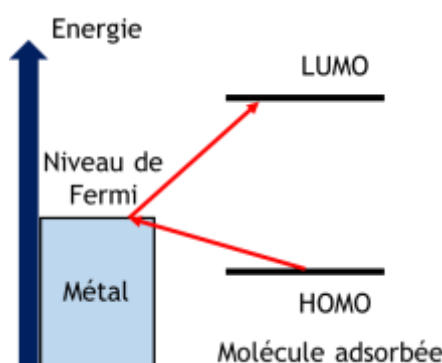
Kneipp *et al.*, et Käll *et al.* ont permis d'atteindre, sous des conditions de résonances appropriées, des exaltations de l'ordre de  $10^{14}$ .<sup>135,136,137,138</sup> L'ensemble de ces travaux a ouvert des perspectives sur l'utilisation du Raman en tant que technique de routine avec des sensibilités de détection proches de celles de la fluorescence. Le facteur d'amplification peut être appréhendé comme le produit de deux contributions : le mécanisme d'amplification électromagnétique,<sup>139,140</sup> et le mécanisme d'amplification chimique.<sup>141</sup> Ces deux mécanismes sont dus à l'intensité de diffusion Raman qui est directement proportionnelle au carré du moment dipolaire induit,  $\mu_{\text{ind}}$ , qui, à son tour, est le produit de la polarisabilité Raman (propriétés chimiques moléculaires)  $\alpha$ , et de l'amplitude du champ électromagnétique incident  $E$ .

L'origine chimique de l'effet SERS fait intervenir la modification de la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule du fait de l'interaction des nuages électroniques de la molécule analysée (analyte) et de la surface métallique.<sup>142</sup> Cette théorie chimique implique un transfert de charge (électrons ou trous) entre la molécule et la surface métallique. Celui-ci se manifeste par une exaltation du fait de l'apparition de nouveaux états électroniques générés par l'adsorption de l'analyte sur la surface qui sont résonnants avec l'énergie incidente. Une adsorption de la molécule sur le métal est impérative pour générer l'apparition de cette exaltation (figure IV-10).



**Figure IV-10** : Carboxylate adsorbée (a) sur le verre ; (b) sur l'argent ; (c) molécule adsorbée à la fois sur le verre et l'argent.<sup>143</sup>

Parmi les trois possibilités d'adsorption représentées ci-dessus, c'est seulement dans les cas d'une adsorption de l'analyte sur la surface d'argent qu'un effet SERS apparaît. L'adsorption n'explique pas complètement le phénomène observé, mais elle semble indispensable à son apparition. Les mécanismes de transfert de charge généralement proposés sont des processus photo-induits (figure IV-11).



**Figure IV-11** : Diagramme d'énergie illustrant l'énergie de bandes de la nanostructure du métal et l'espace HOMO-LUMO de la molécule adsorbée.<sup>144</sup>

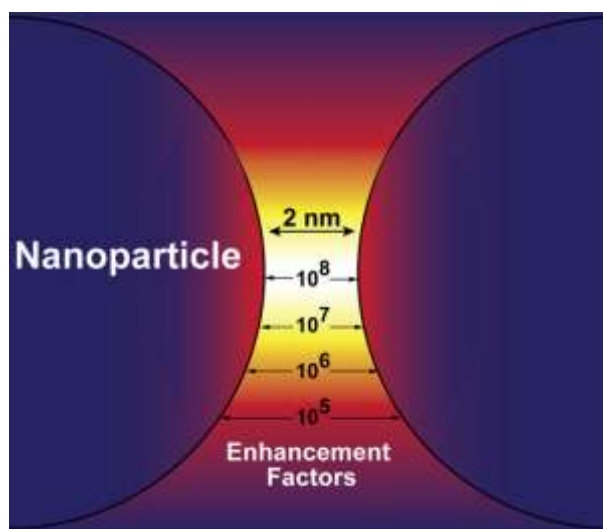
Lorsque la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) ou la plus basse inoccupée (LUMO) de la molécule adsorbée est proche de celle de la lumière excitatrice, le niveau de Fermi peut servir de canal. En effet, dans ce cas un électron peut être transféré de l'orbitale HOMO vers un niveau inoccupé du niveau de Fermi (ou d'un niveau occupé en dessous du niveau de Fermi vers la LUMO). Ce transfert de charge peut provoquer une exaltation supplémentaire de l'ordre de  $10^2$ .<sup>145</sup>

L'origine électromagnétique de l'effet SERS est due à l'interaction électromagnétique qui se crée entre les molécules à caractériser et la surface métallique en présence d'un champ électrique. L'exaltation observée est principalement due à une résonance localisée des plasmons de surface, c'est-à-dire une amplification de l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface du métal.<sup>146</sup> En effet, la surface du métal devient hautement polarisable lorsqu'elle est excitée à la fréquence plasmon, ce qui génère un moment dipolaire oscillant et un très fort champ local induit situé à la surface.<sup>147</sup> L'apparition de champs locaux intenses au niveau de la surface permet d'augmenter l'intensité de la diffusion Raman  $I_{\text{SERS}}$  puisqu'elle est proportionnelle à la puissance 4 au champ électrique local  $E_{\text{loc}}$  suivant la relation :  $I_{\text{SERS}} = \alpha \cdot E_{\text{loc}}^4$ . Cet effet peut être obtenu en jouant sur deux phénomènes : l'effet de pointe et l'effet plasmonique.

L'effet de pointe (ou effet d'antenne) est directement relié aux propriétés géométriques de la surface métallique<sup>148,149,150</sup> Lorsqu'un métal est illuminé par une lumière monochromatique, le champ électromagnétique excitateur génère un déplacement des charges électriques à la surface de celui-ci. Ces dernières s'accumulent



préférentiellement dans les zones où le rayon de courbure est très faible et induisent un moment dipolaire. Par conséquent, le champ électrique est significativement accru en ces points particuliers. Ces points particuliers (ou « points chauds ») dont les dimensions sont nanométriques, présentent des rayons de courbure suffisamment faible pour générer une exaltation significative.<sup>151</sup> Par exemple, la valeur du champ électrique calculé à 1 nm de la surface d'une sphère métallique est 5 fois moins grande que celle du champ à proximité d'un ellipsoïde ayant un facteur de forme de 10.<sup>152</sup>



*Figure IV-12 : Illustration des facteurs d'exaltation SERS entre deux nanoparticules avec respect des positions relatives.<sup>153</sup>*

L'effet plasmonique est relié au couplage entre plasmons de nanoparticules métalliques. Quand elles sont excitées par un rayonnement de longueur d'onde adéquate, un champ électromagnétique est induit et son intensité va dépendre de la distance inter-nanoparticulaires. Le facteur d'exaltation pour une sphère métallique isolée est de l'ordre de  $10^6$ . Ce facteur d'exaltation Raman calculé peut atteindre  $10^{10}$  à  $10^{12}$  pour des nano-sphères quasi-jointives (figure IV-12).<sup>154</sup>

### II.3.b- Détection de molécules par effet SERS

Depuis sa découverte, la Spectroscopie Raman Exaltée de Surface s'avère être un outil de détection extrêmement sensible. Grâce à cet outil, il est possible de détecter une seule molécule adsorbée à la surface d'une nanoparticule métallique à propriété plasmonique (Ag, Au) ou située à la jonction entre deux nanoparticules.<sup>155</sup> Récemment,



cette grande sensibilité a été utilisée au cours d'études fondamentales sur le dynamisme d'échange des ligands à la surface de nano-objets. En effet, en réalisant des analyses SERS répétitives sur des nano-triangles d'or, Smiri *et al.* ont montré qu'il est possible d'observer les phénomènes de coordination et dé-coordination dynamiques des ligands à la surface des nano-objets.<sup>156</sup>

Du fait de cette grande sensibilité, de nombreux dispositifs ont été mis en place et il existe mêmes des systèmes de détection SERS intégrés et portables.<sup>157</sup> Les domaines de la biologie et de la médecine se sont appuyés sur cette spectroscopie pour identifier et caractériser les molécules du vivant. C'est par exemple le cas dans le cadre du séquençage de l'ADN,<sup>158</sup> ou des analyses cellulaires.<sup>159</sup> Dans le domaine de la sécurité, nous pouvons citer l'exemple de la détection des traces d'explosifs.<sup>160</sup> Bien évidemment, l'intérêt pour cette spectroscopie s'étend à d'autres domaines tels que l'agroalimentaire<sup>161</sup> ou l'archéologie.<sup>162</sup> La haute sensibilité de la spectroscopie SERS a tout naturellement été exploitée pour la détection, mais d'autres applications sont possibles. Par exemple, une autre application directe pourrait être le codage de l'information dans les code-barres par effet SERS.<sup>163</sup>

Dans ce manuscrit, nous allons nous intéresser aux profils plasmoniques de nano-objets métalliques de cuivre et d'argent synthétisés par hydrogénolyse de deux complexes métalliques isostructuraux, respectivement CuAmd et AgAmd. Nous mettrons en évidence la chimie qui se déroule à la surface de ces nano-objets au cours de l'oxydation dans le cas du cuivre et au cours de la stabilisation par les ligands dans le cas de l'argent.



## Références bibliographiques

1. Walter, P.; Welcomme, E.; Hallégot, P.; Zaluzec, N. J.; Deeb, C.; Castaing, J.; Veyssière, P.; Bréniaux, R.; Lévêque, J.-L.; Tsoucaris, G., *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2215-2219.
2. Goesmann, H.; Feldmann, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362-1395.
3. Faraday, M., *Philos. Trans. R. Soc.* **1857**, *147*, 145.
4. Joris, F.; Manshian, B. B.; Peynshaert, K.; De Smedt, S. C.; Braeckmans, K.; Soenen, S. J., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8339-8359.
5. Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783-1791.
6. Lignier, P.; Bellabarba, R.; Tooze, R. P., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *4*, 1708-1720.
7. Hung, L.-I.; Tsung, C.-K.; Huang, W.; Yang, P., *Adv. Mater.* **2012**, *22*, 1910-1914.
8. Yin, Y.; Rioux, R. M.; Erdonmez, C. K.; Hughes, S.; Somorjai, G. A.; Alivisatos, A. P., *Science* **2004**, *304*, 711-714.
9. Fievet, F.; Fievet-Vincent, F.; Lagier, J.-P.; Dumont, B.; Figiarz, M., *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 627-632.
10. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60-103.
11. Carrol, K. J.; Reveles, J. U.; Shultz, M. D.; Khanna, S. N.; Carpenter, E. E., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2656-2664.
12. Kim, M. H.; Lim, B.; Lee, E. P.; Xia, Y., *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4069-4073.
13. Chang, Y.; Teo, J. J.; Zeng, H. C., *Langmuir* **2005**, *21*, 1074-1079.
14. Meffre, A.; Lachaize, S.; Gatel, C.; Respaud, M.; Chaudret, B., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13464-13469.
15. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M., *Langmuir* **2002**, *18*, 2888-2894.
16. Dement'eva, O. V.; Rudoy, V. M., *Colloid Journal* **2012**, *74*, 668-674.
17. Sarkar, A.; Mukherjee, T.; Kapoor, S., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3334-3340.
18. Son, S. U.; Park, I. K.; Park, J.; Hyeon, T., *Chem. Commun.* **2004**, 778-779.
19. Jeong, S.; Woo, K.; Kim, D.; Lim, S.; Kim, J. S.; Shin, H.; Xia, Y.; Moon, J., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 679-686.
20. Wang, Y.; Asefa, T., *Langmuir* **2010**, *26*, 7469-7474.
21. Lisiecki, I.; Pileni, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3887-3896.



22. Harada, T.; Fujiwara, H., *J. Phys. Conf. Series* **2007**, *61*, 394-398.
23. Chen, S.; Sommers, J. M., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8816-8820.
24. Lisiecki, I.; Billoudet, F.; Pileni, M. P., *J. Mol. Liq.* **1997**, *72*, 251-261.
25. Pileni, M. P.; Lisiecki, I., *Colloids and Surfaces A* **1993**, *80*, 63-68.
26. Yang, G.; Zhang, Z.; Zhang, S.; Yu, L.; Zhang, P.; Hou, Y., *surf. Interface Anal.* **2013**, *45*, 1695-1701.
27. Sastry, A. B. S.; Aamanchi, K.; Prasad, C. S. R. L.; Murty, B. S., *Environ. Chem. Lett.* **2013**, *11*, 183-187.
28. Chaudret, B.; Philippot, K., *Oil & Gas Science Technology* **2007**, *62*, 799-817.
29. De Caro, D.; Agelou, V.; Duteil, A.; Chaudret, B.; Mazel, R.; Roucau, C.; Bradley, J. S., *New J. Chem.* **1995**, *19*, 1265.
30. Barrière, C.; Alcaraz, G.; Margeat, O.; Fau, P.; Quoirin, J.-B.; Anceau, C.; Chaudret, B., *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3084.
31. Hambrock, J.; Becker, R.; Birkner, A.; Weiss, J.; Fischer, R. A., *Chem. Commun.* **2002**, 68-69.
32. Barrière, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2279-2285.
33. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951-7958.
34. Schutte, K.; Meyer, H.; Gemel, C.; Barthel, J.; Fischer, R. A., *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116-3126.
35. Pileni, M. P., *Accounts Chem. Res.* **2012**, *45*, 1965-1972.
36. Salzemann, C.; Lisiecki, I.; Urban, J.; Pileni, M. P., *Langmuir* **2004**, *20*, 11772-11777.
37. Tanori, J.; Pileni, M. P., *Langmuir* **1997**, *13*, 639-646.
38. Osterlund, L.; Rasmussen, P. B.; Thostrup, E.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F., *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 460-463.
39. Hansen, P. L.; Wagner, J. B.; Helveg, S.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Clausen, B. S.; Topsoe, H., *Science* **2002**, *295*, 2053-2055.
40. Frenken, J. W. M.; Stoltze, P., *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3500-3503.
41. Barnard, A. S.; Lin, X. M.; Curtiss, L. A., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24465-24472.
42. Barnard, A.; Chang, L. Y., *ACS Catal.* **2011**, *1*, 76-81.
43. Baletto, F.; Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Montalenti, F.; Mottet, C., *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3856-3863.
44. Radi, A.; Pradhan, D.; Sohn, Y.; Leung, K. T., *ACS Nano* **2010**, *4*, 1553-1560.
45. Choi, K.-S., *Dalton Trans.* **2008**, 5432-5438.
46. Jin, M.; He, G.; Zhang, H.; Zeng, J.; Xie, Z.; Xia, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10560-10564.





47. Mohl, M.; Pusztai, P.; Kukovecz, A.; Konya, Z., *Langmuir* **2010**, *26*, 16496-16502.
48. Pastoriza-Santos, I.; sanchez-iglesias, A.; rodriguez-Gonzalez, B.; Liz-Marzan, L. M., *Small* **2009**, *5*, 440-443.
49. Ye, E.; Zhang, S.-Y.; Liu, S.; Han, M.-Y., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3074-3077.
50. Chang, Y.; Lye, M. L.; Zeng, H. C., *Langmuir* **2005**, *21*, 3746-3748.
51. Liu, Z.; Yang, Y.; Liang, J.; Hu, Z.; Li, S.; Peng, S.; Qian, Y., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12658-12661.
52. Cao, M.; Hu, C.; Wang, Y.; Guo, Y.; Guo, C.; Wang, E., *Chem. Commun.* **2003**, 1884-1885.
53. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668-677.
54. Salzemann, C.; Urban, J.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1277-1284.
55. Tonks, L.; Langmuir, I., *Phys. Rev.* **1929**, *33*, 195.
56. Lahmani, M.; Dupas, C.; Houdy, P., *Les Nanosciences 1. Nanotechnologies et nanophysique* **2006**, Belin.
57. Juan, M. L.; Righini, M.; Quidant, R., *Nature Photonics* **2011**, *5*, 349-356.
58. Mezni, A., *Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Métalliques Vers la Nanomédecine* **2013**, Université Paul Sabatier - Toulouse III.
59. Chan, G. H.; Zhao, J.; Hicks, E. M.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P., *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1947-1952.
60. Cottancin, E.; Celep, G.; Lermé, J.; Pellarin, M.; Huntzinger, J. R.; Vialle, J. L.; Broyer, M., *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 514-523.
61. Link, S.; El-Sayed, M. A., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212-4217.
62. Yang, P.; Portalès, H.; Pileni, M. P., *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024507-1-024547-6.
63. Liz-Marzan, L. M., *Langmuir* **2006**, *22*, 32-41.
64. Ghosh, S. K.; Nath, S.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13963-13971.
65. Knight, D. A.; Nita, R.; Moore, M.; Zabetakis, D.; Khandelwal, M.; Martin, B. D.; Fontana, J.; Goldberg, E.; Funk, A. R.; Chang, E. L.; Trammel, S. A., *J. Nanopart. Res.* **2014**, *16*, 2400.
66. Adleman, J. R.; Boyd, D. A.; Goodwin, D. G.; Psaltis, D., *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4417-4423.
67. Rashid, M. H.; Mandal, T. K., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16750-16760.
68. Wang, J. L.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C., *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3815-3819.
69. Chen, J.-J.; Wu, J. C. S.; Wu, P. C.; Tsai, D. P., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 210-216.
70. Kim, D.-K.; Yoo, S. M.; Park, T. J.; Yoshikawa, H.; Tamiya, E.; Park, J. Y.; Lee, S. Y., *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 6215-6222.



71. Haes, A. J.; Hall, W. P.; Chang, L.; Klein, W. L.; Van Duyne, R. P., *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1029-1034.
72. Haes, A. J.; Zou, S.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6961-6968.
73. Haes, A. J.; Chang, L.; Klein, W. L.; Van Duyne, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2264-2271.
74. Wu, C.-J.; Chen, S.-M.; Sheng, Y.-J.; Tsao, H.-K., *JTICE* **2014**, *xx*, *xx*.
75. Grouchko, M.; kamyshny, A.; Magdassi, S., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3057-3062.
76. Sun, Q.-C.; Ding, Y.; Goodman, S. M.; Funke, H.; Nagpal, P., *Nanoscale* **2014**, *xx*, *xx*.
77. Deng, D.; Cheng, Y.; Jin, Y.; Qi, T.; Xiao, F., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23989-23995.
78. Pena-Rodriguez, O.; Pal, U., *J. Opt. Soc. Am. B* **2011**, *28*, 2735-2739.
79. Rice, K. P.; Walker, E. J.; Stoykovich, M. P.; Saunders, A. E., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1793-1799.
80. Wang, H.; Tam, F.; Grady, N. K.; Halas, N. J., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18218-18222.
81. Pena, O.; Pal, U.; Rodriguez-Fernandez, L.; Crespo-Sosa, A., *J. Opt. Soc. Am. B* **2008**, *25*, 1371-1379.
82. Rosei, R.; Antonangeli, F.; Grassano, U. M., *Surf. Sci.* **1973**, *37*, 689-699.
83. Arbouet, A.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Huntzinger, J. R.; Arnaud, L.; Billaud, P.; Broyer, M., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 127401-1-127401-4.
84. Creighton, J. A.; Eadon, D. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3881-3891.
85. Ghodselahi, T.; Vesaghi, M. A., *Physica B* **2011**, *406*, 2678-2683.
86. Yang, W.-Y.; Kim, W.-G.; Rhee, S.-W., *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 967-971.
87. Rice, K. P.; Paterson, A. S.; Stoykovich, M. P., *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *xx*, *xx*.
88. Deng, Z.; Mansuipur, M.; Muscat, A. J., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 867-873.
89. Chen, S.-F.; Zhang, H., *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 035006.
90. Dang, T. M. D.; Le, T. T. T.; Fribourg-Blanc, E.; Dang, M. C., *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 035004.
91. Patil, R. S.; Kokate, M. R.; Jambhale, C. L.; Pawar, S. M.; Han, S. H.; Kolekar, S. S., *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 015013.
92. Sun, Y.; Xia, Y., *Science* **2002**, *298*, 2176-2179.
93. Kim, D.; Jeong, S.; Moon, J., *Nanotechnol.* **2006**, *17*, 4019-4024.
94. Chen, M.; Feng, Y.-G.; Wang, X.; Li, T.-C.; Zhang, J.-Y.; Qian, D.-J., *Langmuir* **2007**, *23*, 5296-5304.
95. Christy, A. J.; Umadevi, M., *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 035013.
96. Sakamoto, M.; Fujistuka, M.; Majima, T., *J. Photochem. Photobiol. C* **2009**, *10*, 33-56.



97. Sato-Berru, R.; Redon, R.; Vazquez-Olmos, A.; Saniger, J. M., *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 376-380.
98. Ghosh, S. K.; Kundu, S.; Mandal, M.; Nath, S.; Pal, T., *J. Nanopart. Res.* **2003**, *5*, 577-587.
99. Huang, L.; Zhai, M. L.; Long, D. W.; Peng, J.; Xu, L.; Wu, G. Z.; Li, J. Q.; Wei, G. S., *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 1193-1202.
100. Sintubin, L.; Verstraete, W.; Boon, N., *Biotechnol. Bioeng.* **2012**, *109*, 2422-2436.
101. Suresh, A. K.; Pelletier, D. A.; Wang, W.; Moon, J.-W.; Gu, B.; Mortensen, N. P.; Allison, D. P.; Joy, D. C.; Phelps, T. J.; Doktycz, M. J., *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 5210-5215.
102. Sintubin, L.; Windt, W. D.; Dick, J.; Mast, J.; Van der Ha, D.; Verstraete, W.; Boon, N., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 741-749.
103. Tran, Q. H.; Nguyen, V. Q.; Le, A.-T., *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 033001.
104. Hasell, T.; Yang, J.; Wang, W.; Brown, P. D.; Howdle, S. M., *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4906-4910.
105. Crespo, J.; Falqui, A.; Garcia-Barrasa, J.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodriguez-Castillo, M.; Sestu, M.; Soulantica, K., *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 2975-2984.
106. D'Urso, L.; Nicolosi, V.; Compagnini, G.; Puglisi, O., *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *236*, 131-136.
107. Rivkin, T.; Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Alleman, J.; Schulz, D. L.; Ginley, D. S., *Proc. Electrochem. Soc.* **2001**, 80-89.
108. Peng, S.; Sun, Y., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6272-6279.
109. Peng, S.; Okasinski, J. S.; Almer, J. D.; Ren, Y.; Wang, L.; Yang, W.; Sun, Y., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11842-11847.
110. Im, S. H.; Lee, Y. T.; Wiley, B.; Xia, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2154-2157.
111. Han, L.; Wang, P.; Zhu, C.; Zhai, Y.; Dong, S., *Nanoscale* **2011**, *3*, 2931-2935.
112. Yuan, L.; Zhu, J.; Ren, Y., *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 6305-6312.
113. Tsuji, M.; Ogino, M.; Matsuo, R.; Kumagae, H.; Hikino, S.; Kim, T.; Yoon, S.-H., *Crystal Growth Design* **2010**, *10*, 296-301.
114. Pietrobon, B.; Kitaev, V., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5186-5190.
115. Tao, A. R.; Ceperley, D. P.; Sinsermsuksakui, P.; Neureuther, A. R.; Yang, P., *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4033-4038.
116. Henzie, J.; Andrews, S. C.; Ling, X. Y.; Li, Z.; Yang, P., *PNAS* **2013**, *110*, 6640-6645.
117. Sun, Y.; Yang, R.; Yuzi, L.; Jianguo, W.; Okasinski, J. S.; Miller, D. J., *Nature Commun.* **2012**, *3*, 971.
118. Niekel, F.; Bitzek, E.; Spiecker, E., *ACS Nano* **2014**, *xx*, xx.
119. Sun, Y.; Xia, Y., *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 833-837.
120. Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4736-4745.



121. Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y., *Nano Lett.* **2002**, 2, 165-168.
122. Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y., *Nano Lett.* **2003**, 3, 955-960.
123. De, S.; Higgins, T. M.; Lyons, P. E.; Doherty, E. M.; Nirmalraj, P. N.; Blau, W. J.; Boland, J. J.; Coleman, J. N., *ACS Nano* **2009**, 3, 1767-1774.
124. Ni, C.; Hassan, P. A.; Kaler, E. W., *Langmuir* **2005**, 21, 3334-3337.
125. Pietrobon, B.; McEachran, M.; Kitaev, V., *ACS Nano* **2009**, 3, 21-26.
126. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M., *Langmuir* **2002**, 18, 2888-2894.
127. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M., *Nano Lett.* **2002**, 2, 903-905.
128. Millstone, J. E.; Hurst, S. J.; Métraux, G. S.; Cutler, J. I.; Mirkin, C. A., *Small* **2009**, 5, 646-664.
129. Tsuji, M.; Gomi, S.; Maeda, Y.; Matsunaga, M.; Hikino, S.; Uto, K.; Tsuji, T.; Kawazumi, H., *Langmuir* **2012**, 28, 8845-8861.
130. Lee, G. P.; Shi, Y.; Lavoie, E.; Daeneke, T.; Reineck, P.; Cappel, U. B.; Huang, D. M.; Bach, U., *ACS Nano* **2013**, 7, 5911-5921.
131. Yang, Y.; Matsubara, S.; Xiong, L.; Hayakawa, T.; Nogami, M., *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9095-9104.
132. Fleischmann, M.; Hendra, P.; McQuillan, A., *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 123.
133. Jeanmaire, D. L.; Duynes, R. P. V., *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1-20.
134. Albrecht, M. G.; Creighton, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215.
135. Nie, S.; Emory, S. R., *Science* **1997**, 275, 1102.
136. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kartha, V. B.; Manoharan, R.; Deinum, G.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Phys. Rev. E* **1998**, 6, 6281.
137. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2957.
138. Gunnarson, L.; Petronis, S.; Kasemo, B.; Xu, H.; Bjerneld, J.; Käll, M., *Nanostruct. Mater.* **1999**, 12, 783.
139. Campion, A.; Kambhampati, P., *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241.
140. Moscovits, M., *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
141. Garell, R. L., *Anal. Chem.* **1989**, 61, 401.
142. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W., *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, 4, 1143.
143. Willis, R. F.; Lucas, A. A.; Mahan, G. D., *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis* **1983**, 2, 59.
144. Le Nader, V., *approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée : résonance des plasmons de surface et effet de pointe* **2010**, Université de Nantes.
145. Persson, B. N. J., *On the theory of surface-enhanced Raman scattering* **1981**, 561-565.
146. Zayats, A. V.; Smolyaninov, I. I.; Maradudin, A. A., *Phys. Rep.* **2005**, 408, 131.

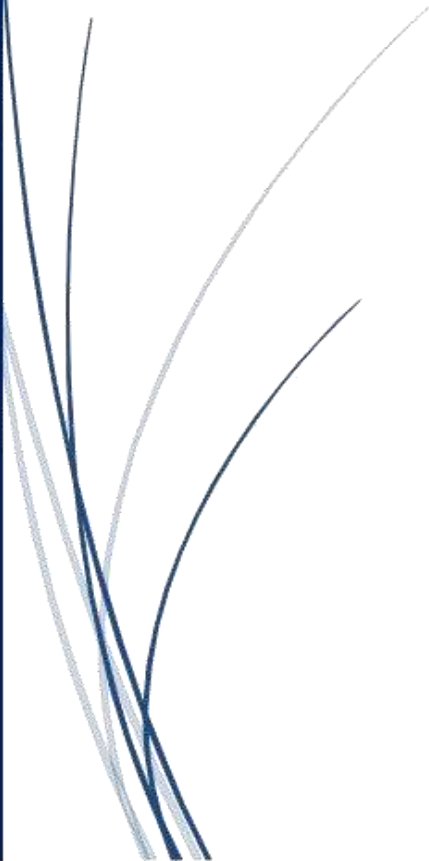


147. Garcia-Vidai, F. J.; Pendry, J. B., *Prog. Surf. Sci.* **1995**, 50, 55.
148. Julien, C., *Fluorescence et Diffusion Raman Exaltée de Surface (SERS) de molécules individuelles* **2004**, Université de Paris XI.
149. Lopes, M., *Etude de nanoantennes optiques : application aux diffusions Raman exaltée de surface et par pointe* **2008**, Université de Technologie de Troyes.
150. Courjon, D.; Bainier, C., *Le champ proche optique, théorie et applications* **2001**, Springer, paris.
151. Henry, A.-I.; Bingham, J. M.; Ringe, E.; Marks, L. D.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P., *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 9291-9305.
152. Bailo, E.; Deckert, V., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 921-930.
153. Petryayeva, E.; Krull, U. J., *Analytica Chimica Acta* **2011**, 706, 8-24.
154. Marquestaut, N., *Effets d'exaltations par des nanostructures métalliques : Application à la microscopie Raman en Champ Proche* **2009**, Université de Bordeaux I.
155. Qian, X.-M.; Nie, S. M., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 912-920.
156. Mezni, A.; Dammak, T.; Fkiri, A.; Mlayah, A.; Abid, Y.; Smiri, L. S., *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 17956-17967.
157. Yan, F.; Vo-Dinh, T., *Sensors and Actuators B* **2007**, 121, 61-66.
158. MacAskill, A.; Crawford, D.; Graham, D.; Faulds, K., *Anal. Chem.* **2009**, 81, 8134-8140.
159. Huh, Y. S.; Chung, A. J.; Erickson, D., *Microfluid Nanofluid* **2009**, 6, 285-297.
160. Fang, X.; Ahmad, S. R., *Appl. Phys. B* **2009**, 97, 723-726.
161. Lin, M.; He, L.; Awika, J.; Yang, L.; Ledoux, D. R.; Li, H.; Mustapha, A., *J. Food Sci.* **2008**, 73, T129-T134.
162. Van Elslande, E.; Lecomte, S.; Le Hô, A.-S., *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1001-1006.
163. Quin, L.; Banholzer, M. J.; Millstone, J. E.; Mirkin, C. A., *Nano Letters* **2007**, 7, 3849-3853.



## Chapitre V

### *Hydrogénolyse d'un complexe amidinate de cuivre : obtention de nanocristaux de cuivre résistants à l'oxydation*









La synthèse de nano-objets de cuivre et l'étude de leurs propriétés plasmoniques à l'issue de leur oxydation sous air est un sujet d'étude qui a déjà été initié au sein du laboratoire de Chimie de Coordination. Ces nano-objets sont formés par hydrogénolyse d'un précurseur métallique en milieu organique en présence d'un agent stabilisant à une température comprise entre 80 et 150°C.<sup>1</sup> Au cours de la synthèse, la nature du précurseur métallique revêt une importance capitale de par ses propriétés physico-chimique, et en particulier de par sa température de décomposition sous une atmosphère de dihydrogène. L'agent stabilisant va lui aussi jouer un rôle important à la fois sur la stabilisation des objets mais également au cours de l'étape de croissance où il peut participer à l'obtention d'une morphologie bien définie.

Ainsi, trois complexes métalliques ont été utilisés comme précurseur dans la synthèse de nano-objets de cuivre. Il s'agit de l'isobutyrate de cuivre (II)  $\text{Cu}[\text{CHCOO}(\text{CH}_3)_2]_2$ , le mésityl cuivre (I)  $\text{Cu}_5[\text{C}_9\text{H}_{11}]_5$ , et le N,N'-diisopropylacetamidinato cuivre (I) noté CuAmd, qui ont été réduits sous dihydrogène en présence de stabilisants à longue chaîne alkyle à terminaison amine ou acide carboxylique. L'ensemble des nanoparticules obtenues à partir des différents couples complexe-stabilisant présente une bande de résonance plasmonique dans le domaine du visible. Cependant, au cours d'une oxydation en solution de ces nano-objets, l'intensité de la bande de résonance plasmonique décroît pour la majorité de ces systèmes au fur et à mesure que se poursuit l'oxydation. Le couple complexe-stabilisant CuAmd-Amine représente cependant un cas particulier. Une exaltation d'un facteur 3 de la bande de résonance plasmonique a été observée en tout début du processus d'oxydation avant de se stabiliser puis de décroître, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV (figure IV-6). Connaissant les propriétés remarquables des plasmons de surface, nous allons nous intéresser au cours de ce chapitre à l'oxydation de ces nano-objets de cuivre afin de mieux comprendre l'origine de cette exaltation de la résonance plasmonique pour chercher à la maintenir le plus longtemps possible.

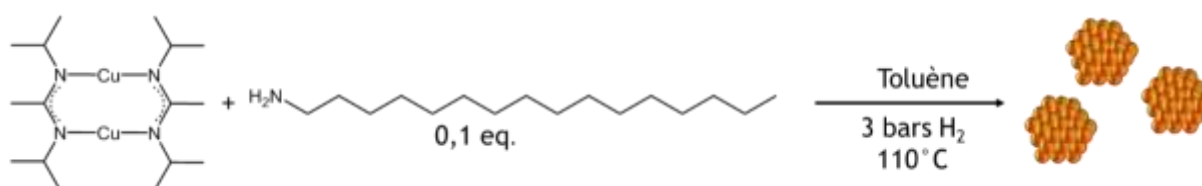


## I- Morphologie des nanocristaux de cuivre

### I.1- Rôle de l'hexadécylamine

La formation d'un film métallique de cuivre dans des vias à fort rapport d'aspect a été réalisée par une méthode de dépôt entièrement menée en milieu liquide (OMCLD) et pour lequel un mécanisme de dépôt a été proposé (chapitre III). Cette technique de dépôt met en jeu un précurseur métallique de cuivre issu de la famille des complexes amidinate qui est réduit par hydrogénolyse dans un solvant organique (toluène ou anisole). Ce précurseur est le CuAmd, c'est-à-dire le même complexe métallique utilisé dans la synthèse de nano-objets de cuivre précédemment réalisée au sein du laboratoire.

En effet, l'hydrogénolyse du CuAmd dans les conditions :  $p_{H_2} = 3$  bars ;  $T = 110^\circ C$ ,  $t = 2$ h, solvant = toluène ou anisole, en l'absence de stabilisants additionnels, conduit à la formation de nano-objets de cuivre de taille moyenne 5 nm qui vont finir par se déposer sur les surfaces immergées afin de participer à la construction d'un film métallique de cuivre (schéma III-2). Le moteur de ce phénomène est le faible pouvoir stabilisant des ligands amidine issus de la décomposition du précurseur CuAmd. D'autre part, l'hydrogénolyse de ce même précurseur CuAmd, réalisée dans les mêmes conditions ( $p_{H_2} = 3$  bars,  $T = 110^\circ C$ , solvant = toluène) pendant une durée de 17h au lieu de 2h, en présence de seulement 0,1 eq. d'un agent stabilisant amine à longue chaîne alkyle (HDA), conduit à l'obtention d'une solution colloïdale rouge de nano-objets métalliques de cuivre (schéma V-1).

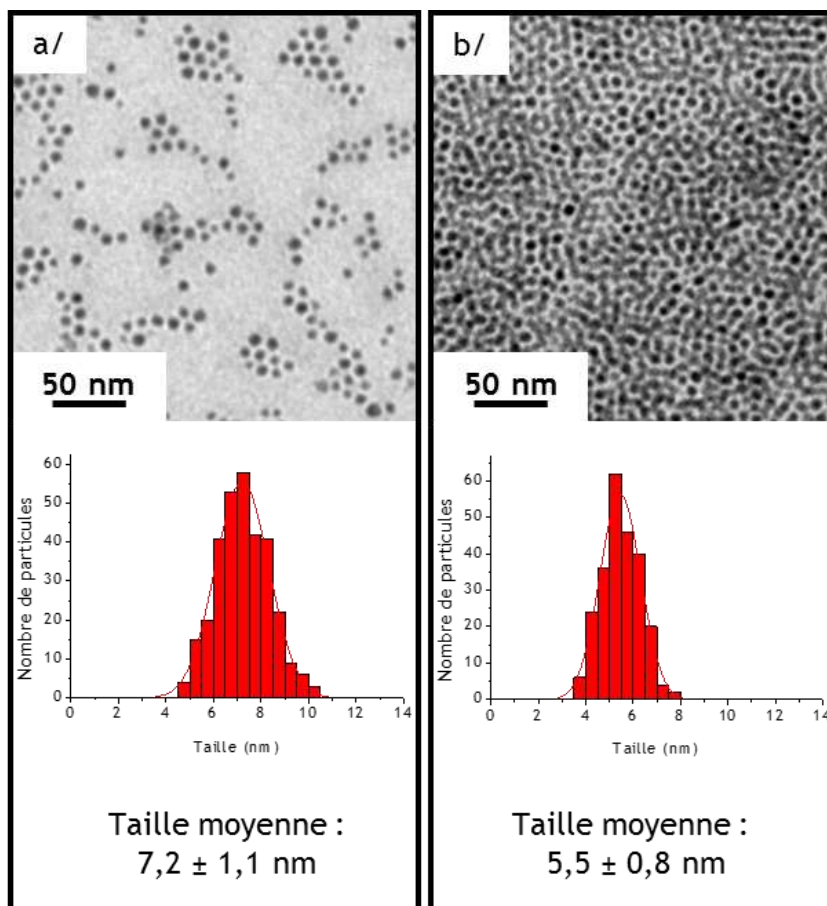


**Schéma V-1** : Synthèse de nanoparticules métalliques de cuivre par hydrogénolyse du précurseur CuAmd en présence d'hexadécylamine (HDA).

Finalement, l'ajout d'une faible quantité de stabilisant (10% de HDA par rapport aux atomes de cuivre) assure une stabilisation suffisante pour la suspension colloïdale stable des nanoparticules métalliques : elles restent dispersées en solution et aucun film métallique ne se forme sur les parois du réacteur. Que l'hydrogénolyse soit réalisée en



présence de 0,1 eq. (coll.1) ou 0,5 eq. (coll.2) de HDA, dans les deux cas, des nano-objets d sont obtenus et présentent des tailles moyennes respectives de  $7,2 \pm 1,1$  nm et  $5,5 \pm 0,8$  nm (figure V-1). Une augmentation de la quantité de l'agent stabilisant conduit à une réduction de la taille moyenne des nano-objets synthétisés.



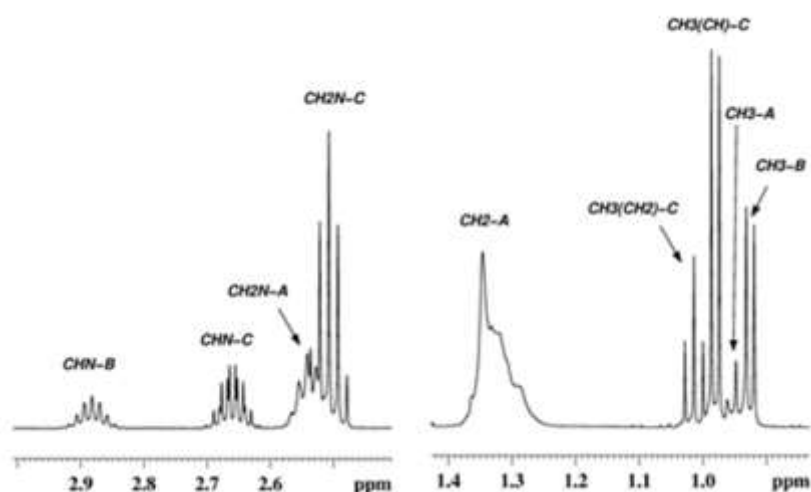
**Figure V-1** : Observations en TEM et diagramme de distribution de tailles de nano-objets de cuivre synthétisés à partir de : (a) 0,1 eq. HDA (coll. 1) : (b) 0,5 eq. HDA (coll. 2).

Cependant, contrairement au dépôt métallique réalisé par OMCLD, le ligand amidine issu de la réduction du précurseur n'est pas conservé en présence de HDA comme l'atteste une analyse RMN  $^1\text{H}$ , réalisée au cours de précédentes études, sur une solution colloïdale de nanoparticules métalliques synthétisées à partir de 0,5eq. de HDA.<sup>2</sup>

Les signaux correspondants à l'amidine libre n'apparaissent pas sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  (toluène- $d^8$ , 298 K) de la solution colloïdale coll. 2. Par contre, 2 nouvelles espèces organiques, formées au cours de l'hydrogénolyse ont été mises en évidence (figure V-2). D'une part, il s'agit d'une amine primaire, l'isopropyl-amine  $^i\text{Pr-NH}_2$  dont les signaux de ces différents groupements apparaissent à :  $\delta = 0,93$  ppm (doublet,  $\text{CH}_3$  du groupement



$^i\text{Pr}$ ) ;  $\delta = 2,88$  ppm (septuplet, CH du groupement  $^i\text{Pr}$ ). Et d'autre part, une amine secondaire a aussi été mise en évidence : l'isopropyl-ethyl-amine  $^i\text{Pr-NH-Et}$  dont les signaux de ses différents groupements apparaissent à :  $\delta = 0,93$  ppm (doublet,  $\text{CH}_3$  du groupement  $^i\text{Pr}$ ) ;  $\delta = 1,02$  ppm (triplet,  $\text{CH}_3$  du groupement Et) ;  $\delta = 2,52$  ppm (doublet de quadruplet,  $\text{CH}_2$  du groupement Et) ;  $\delta = 2,67$  ppm (doublet de septuplet, CH du groupement  $^i\text{Pr}$ ). Ces deux espèces organiques que sont l'isopropyl-amine et l'isopropyl-éthyl-amine résultent du clivage de l'amidine au cours de l'hydrogénation du précurseur CuAmd.



**Figure V-2** : Sélections de zones du spectre RMN  $^1\text{H}$  réalisé dans le toluène - $d_8$  d'une solution colloïdale de NPs Cu stabilisées par 0,5 eq. de HDA (coll. 2). (A : HDA ; B :  $^i\text{Pr-NH}_2$  ; C :  $^i\text{Pr-NH-Et}$ ).<sup>2</sup>

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  indiquent que les signaux des groupements CH du groupement isopropyle des espèces  $^i\text{Pr-NH}_2$  et  $^i\text{Pr-NH-Et}$  (respectivement à  $\delta = 42,5$  ppm et  $\delta = 48,6$  ppm) sont fins.<sup>2</sup> Ceci laisse suggérer, contrairement à la HDA, que ces espèces ne présentent qu'une faible voire aucune interaction avec la surface des nanoparticules métalliques de cuivre. Des analyses complémentaires en 2D-NOESY laissent cependant suggérer une interaction de l'isopropyl-amine avec la surface des nanoparticules. Cette dernière contribuerait donc à la stabilisation des objets en solution contrairement à l'isopropyl-ethyl-amine qui reste libre et ne participe pas à la stabilisation des nano-objets.<sup>2</sup>

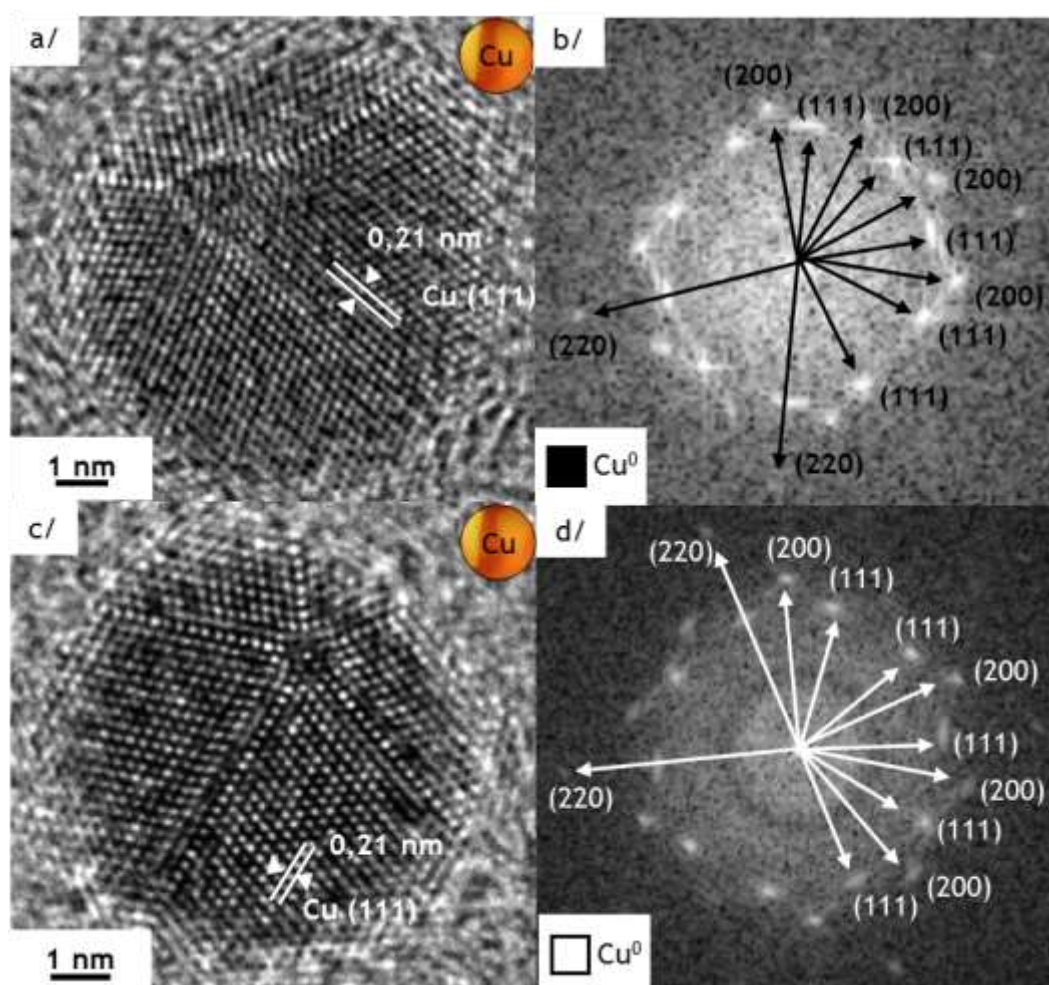
Au cours de l'étude sur le mécanisme de l'OMCLD, nous avons mis en évidence le faible pouvoir stabilisant de l'amidine. Ici, en présence d'un agent stabilisant



supplémentaire, la HDA, le ligand amidine issu du précurseur est clivé en deux entités dont une seule participe à la stabilisation des nano-objets. C'est donc la HDA et l'isopropyl-amine qui assurent majoritairement la stabilisation des nanoparticules métalliques de cuivre et l'obtention d'une solution colloïdale stable.

### 1.2- Impact du ligand sur la morphologie

Les nano-objets métalliques de cuivre synthétisés à partir de 0,1 eq. de HDA ont été observés en HRTEM sans mise à l'air de l'échantillon (figure V-3).



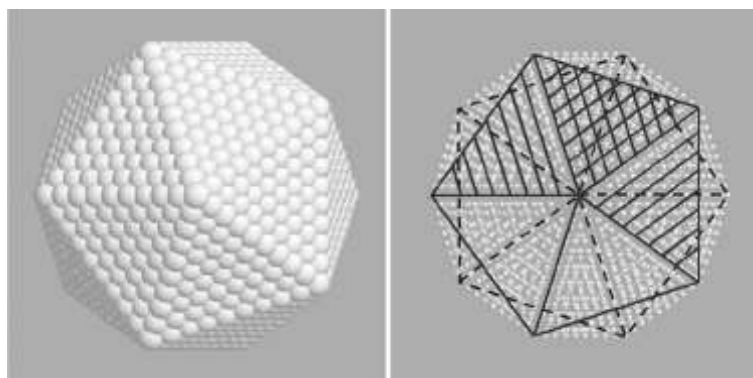
**Figure V-3** : Observations de NPs Cu stabilisées par 0,1 eq. HDA sans mise à l'air de l'échantillon : (a et c) en HRTEM ; (b et d) transformées de Fourier des clichés a et c respectivement.

Les observations microscopiques révèlent la présence de nano-objets polyédriques métalliques de cuivre dont certains d'entre eux présentent un axe de symétrie d'ordre 5. En effet, nous pouvons reconnaître une géométrie de pyramide à base pentagonale sur le cliché de la figure V-3 (c). Les faces des nano-objets observés sont constitués de plans



cristallins (111) du cuivre métallique Cu (0) qui sont les plans les plus denses pour cet élément possédant une structure cristalline cfc. De plus, une troncature au niveau des sommets, et des défauts d'empilement atomique le long des arêtes peuvent être observés. Au niveau de ces défauts, les transformées de Fourier (figure V-3 (b et d)) révèlent la présence de plans cristallins (200) et (220).

L'objet observé sur la figure V-3 (c) est un système polycristallin maclé présentant une géométrie pentagonale aisément identifiable. Il s'avère qu'il existe deux polyèdres présentant une géométrie de pyramide à base pentagonale : le décaèdre et l'icosaèdre. Cependant, l'observation en HRTEM de structures multimaclées telles que l'icosaèdre et le décaèdre met en évidence des contrastes complexes caractéristiques, suivant l'orientation des objets.<sup>3</sup> C'est grâce à ces contrastes caractéristiques que nous allons pouvoir discriminer si l'objet observé sur la figure V-3 (c) est un nano-décaèdre ou un nano-icosaèdre.



**Figure V-4 :** *Origine des contrastes dans un icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 5.*<sup>4</sup>

En effet, lorsqu'un icosaèdre est observé en HRTEM selon un axe de symétrie d'ordre 5 (figure V-4), l'ensemble des tétraèdres dont les plans de macle sont parallèles à la direction d'observation, fait apparaître que les régions tétraédriques en condition de diffraction se regroupent sous la forme de deux pseudo-décaèdres.<sup>4</sup> Les contrastes de type colonnes atomiques dans chacune des régions tétraédriques proviennent de la superposition de deux familles de plans (111). De plus, le pseudo-décaèdre situé en face avant de l'icosaèdre (représenté en traits pleins) est tourné d'un angle de  $36^\circ$  par rapport au pseudo-décaèdre situé en face arrière (représenté en traits pointillés). En chaque endroit où les pseudo-décaèdres se superposent, ce sont quatre familles de plans (111) qui se chevauchent dans les images HRTEM et pas moins de 10 orientations différentes de ces plans (111). De tels chevauchements de plans (111) n'ont pas lieu lorsqu'un décaèdre est



observé selon son axe de symétrie d'ordre 5. Comme le cliché de la figure V-3 (c) laisse apparaître un parfait alignement des colonnes atomiques, nous pouvons en déduire que cet objet, en particulier, est un nano-décaèdre de cuivre.

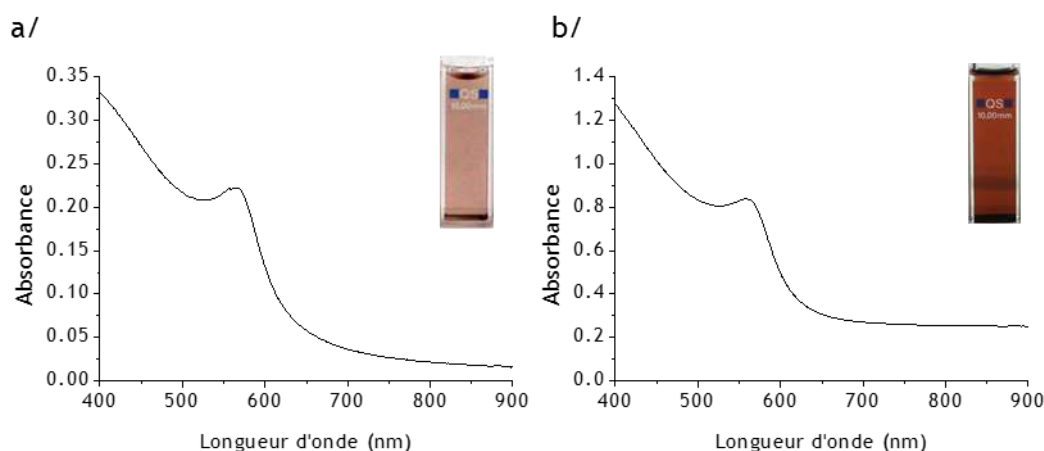
Comme nous l'avons vu au cours du chapitre IV, c'est l'agent stabilisant qui peut favoriser au cours de la croissance une morphologie bien définie. Dans notre cas, nous nous retrouvons en fin de synthèse en présence de polyèdres métalliques de cuivre présentant des faces (111), ce qui laisse suggérer une vitesse de croissance le long des faces (100) supérieure à la vitesse de croissance le long des faces (111) (figure IV-2).

De plus, un calcul simple montre que pour des particules métalliques de cuivre de taille moyenne 7 nm, 24% des atomes constituant la particule sont des atomes de surface.<sup>5</sup> Or, connaissant l'aire occupée par une fonction amine lorsque cette dernière est coordonnée sur une surface métallique (0,18 nm<sup>2</sup>),<sup>6</sup> il est possible de déterminer le nombre de molécules de HDA en interaction directe avec la surface. Ce calcul révèle qu'environ 20 % seulement des atomes de surface sont liés avec une fonction amine. Les atomes de surface constituant les arêtes et les sommets des polyèdres sont les atomes les plus frustrés d'un point de vue électronique. Il est par conséquent probable que les molécules de HDA soient en plus forte interaction avec les arêtes et les sommets qu'avec les faces (111). Afin d'étudier la localisation exacte des ligands à la surface des nanocristaux, des études théoriques pourraient être envisagées.

Bien que la répartition précise des ligands à la surface des nano-objets de cuivre reste spéculative, ces derniers possèdent des propriétés optiques qui peuvent nous donner des informations supplémentaires sur leurs morphologies. En effet, que les nanoparticules métalliques de cuivre soient synthétisées en présence de 0,1 eq. de HDA (coll. 1) ou 0,5 eq. de HDA (coll. 2), une bande de résonance plasmonique localisée à  $\lambda^{\max} = 560$  nm pour les deux échantillons coll. 1 et coll. 2 est mise en évidence au cours d'une analyse en spectroscopie d'absorption optique réalisée sous atmosphère inerte (figure V-5). Compte tenu des distributions de tailles et du faible écart entre les tailles moyennes des échantillons coll. 1 ( $7,2 \pm 1,1$  nm) et coll. 2 ( $5,5 \pm 0,8$  nm), il n'est pas étonnant de trouver des réponses plasmoniques similaires pour ces deux systèmes. De plus, en prenant en compte la quantité d'atomes de cuivre engagés au cours des synthèses, il est possible de déterminer la quantité de nanoparticules de cuivre attendues dans chacun des cas, connaissant au préalable le nombre d'atome constituant une nanoparticule de diamètre donné. Une quantité environ deux fois plus importante de nanoparticules est attendue



dans le cas de **coll.2** par rapport à **coll. 1**, ce qui peut expliquer en partie la différence de densité optique observée dans chacun des cas (figure V-5).

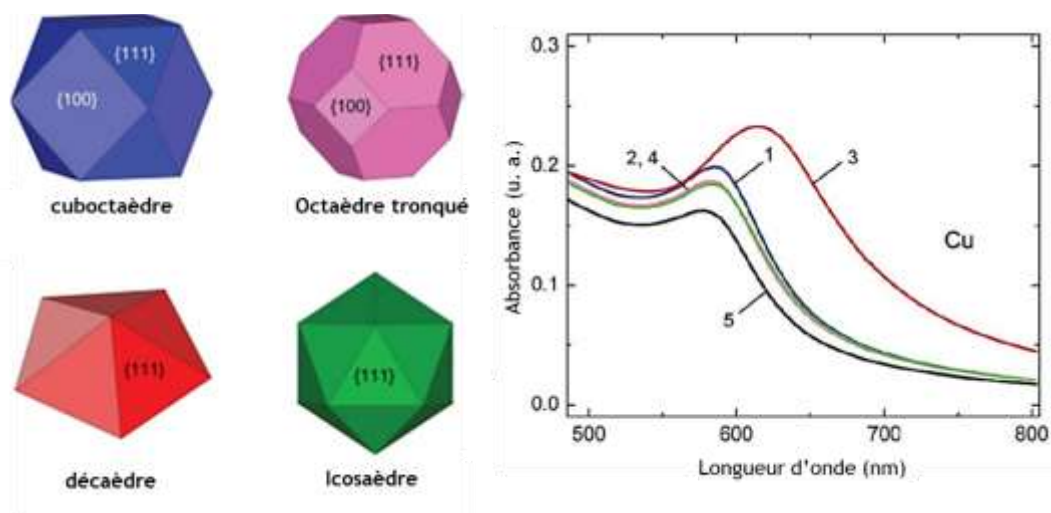


**Figure V-5 : Spectres d'absorption optique des échantillons : (a) coll. 1 (0,1 eq. HDA) ; (b) coll. 2 (0,5 eq. HDA).**

Des simulations de résonance plasmoniques de surface ont été réalisées par Pileni *et al.* sur des nanoparticules de taille 5 nm en fonction de différentes morphologies : cuboctaèdre (1), octaèdre tronqué (2), décaèdre (3), icosaèdre (4), sphère (5) (figure V-6). Les résultats des simulations montrent que, quelle que soit la morphologie, la réponse plasmonique est globalement la même dans le cas de nano-objets de cuivre de même taille, à l'exception du décaèdre qui présente une réponse plasmonique dont le maximum d'absorption est localisé vers les plus grandes longueurs d'onde.<sup>7</sup>

Dans notre cas, des nano-décaèdres de cuivre ont clairement été identifiés en HRTEM alors que les spectres d'absorption optique expérimentaux semblent indiquer une signature plasmonique proche d'objets de morphologie sphériques ou icosaédriques. De plus, comme tous les objets observés en HRTEM présentent une morphologie polyédrique, il est probable que les solutions colloïdales **coll. 1** et **coll. 2** soient en partie constituées de nano-décaèdres et en majorité de nano-icosaèdres métalliques de cuivre. Ces derniers étant sûrement plus nombreux, ce sont eux qui contribuent principalement à l'absorption optique observée expérimentalement (figure V-5).





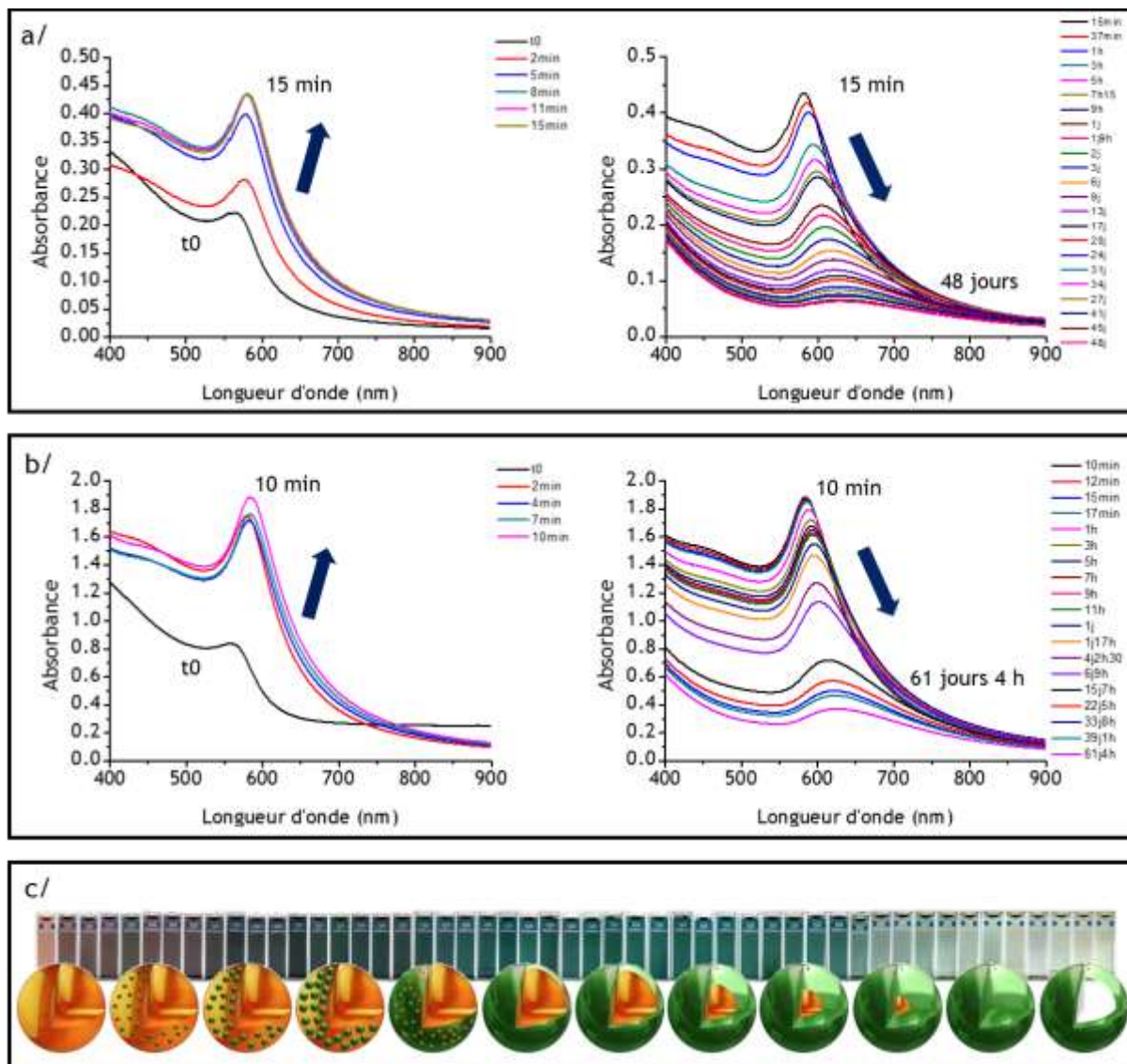
**Figure V-6 :** Spectres d'absorption calculés pour des Nps Cu de taille 5 nm avec une morphologie de : (1) cuboctaèdre ; (2) octaèdre tronqué ; (3) décaèdre ; (4) icosaèdre ; (5) sphère.<sup>7</sup>

L'ajout de seulement 0,1 eq. de HDA au cours de l'hydrogénolyse du CuAmd permet d'obtenir des solutions colloïdales stables en majorité constituées de nano-icosaèdres et de nano-décaèdres métalliques de cuivre. Cependant, bien que polyédriques, ces nano-objets pourront être assimilés à des sphères du point de vue de la réponse plasmonique puisque cette dernière ne change pas en fonction de l'une ou l'autre de ces deux morphologies, pour des particules de tailles identiques. Cette propriété optique particulière qu'est la résonance plasmonique de surface va désormais être utilisée pour étudier le mécanisme d'oxydation de ces nano-objets.

## II- Utilisation de la réponse plasmonique comme traceur de l'oxydation des nanocristaux de cuivre

### II.1- Cinétique d'oxydation des nanocristaux de cuivre par absorption optique

L'oxydation par une simple mise à l'air à température ambiante des solutions colloïdales coll. 1 et coll. 2 a été suivie par spectroscopie UV-Visible (figure V-7).



**Figure V-7 :** Suivi de l'oxydation par spectroscopie d'absorption optique des solutions colloïdales : (a) coll. 1 ; (b) coll. 2 ; (c) schéma représentant l'évolution de la coloration de la solution colloïdale au cours de l'oxydation.

Initialement, sous atmosphère inerte, les solutions colloïdales rouges de nanocristaux métalliques de cuivre présentent une réponse plasmonique de surface localisée à 560 nm. Dès les 15 premières minutes du processus d'oxydation, comme cela a été observé par Barrière *et al.* (cf. chapitre IV),<sup>1</sup> nous observons une exaltation et un affinement de la bande de résonance plasmonique ainsi qu'un décalage rapide de sa position vers les grandes longueurs d'onde. La solution colloïdale initialement rouge prend une coloration violette. Cette exaltation est due à une modification de la constante diélectrique du milieu environnant le cœur métallique de cuivre du fait de la présence d'oxyde de cuivre en surface des nanocristaux. En effet, la constante diélectrique de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  est environ de 9 contre une valeur proche de 2,7 pour la HDA. Puis, au cours



de l'oxydation, le cœur métallique se réduit au détriment de la croissance de l'oxyde en surface, la bande de résonance plasmonique décroît en intensité, s'élargit et sa position se décale vers les plus grandes longueurs d'onde (figure V-7).<sup>1,8</sup>

Sur la figure V-7 (b), nous pouvons observer qu'une bande d'absorption plasmonique est encore présente, quoique très faible, 61 jours après l'exposition à l'air ambiant de la solution colloïdale. Par contre, sur la figure V-7 (a), la bande d'absorption plasmonique a quasiment disparu 48 jours après mise à l'air. Ces observations semblent indiquer qu'en augmentant la quantité de HDA dans la solution, cela ralentisse l'oxydation des nanocristaux puisque les plus grosses particules sont oxydées en premier. En effet, l'échantillon **coll. 1** est constitué de nanoparticules plus grosses (taille moyenne de 7 nm) en présence de seulement 0,1 eq. de HDA, alors que l'échantillon **coll. 2** contient des nanocristaux plus petits (taille moyenne de 5,5nm) en présence d'une plus grande quantité de HDA (0,5 eq.).

Afin de mieux comprendre ce qu'il se passe au cours du processus d'oxydation, nous allons désormais confronter ces données expérimentales avec des simulations des spectres d'absorption optique obtenues par la méthode « Discrete Dipole Approximation » (DDA).

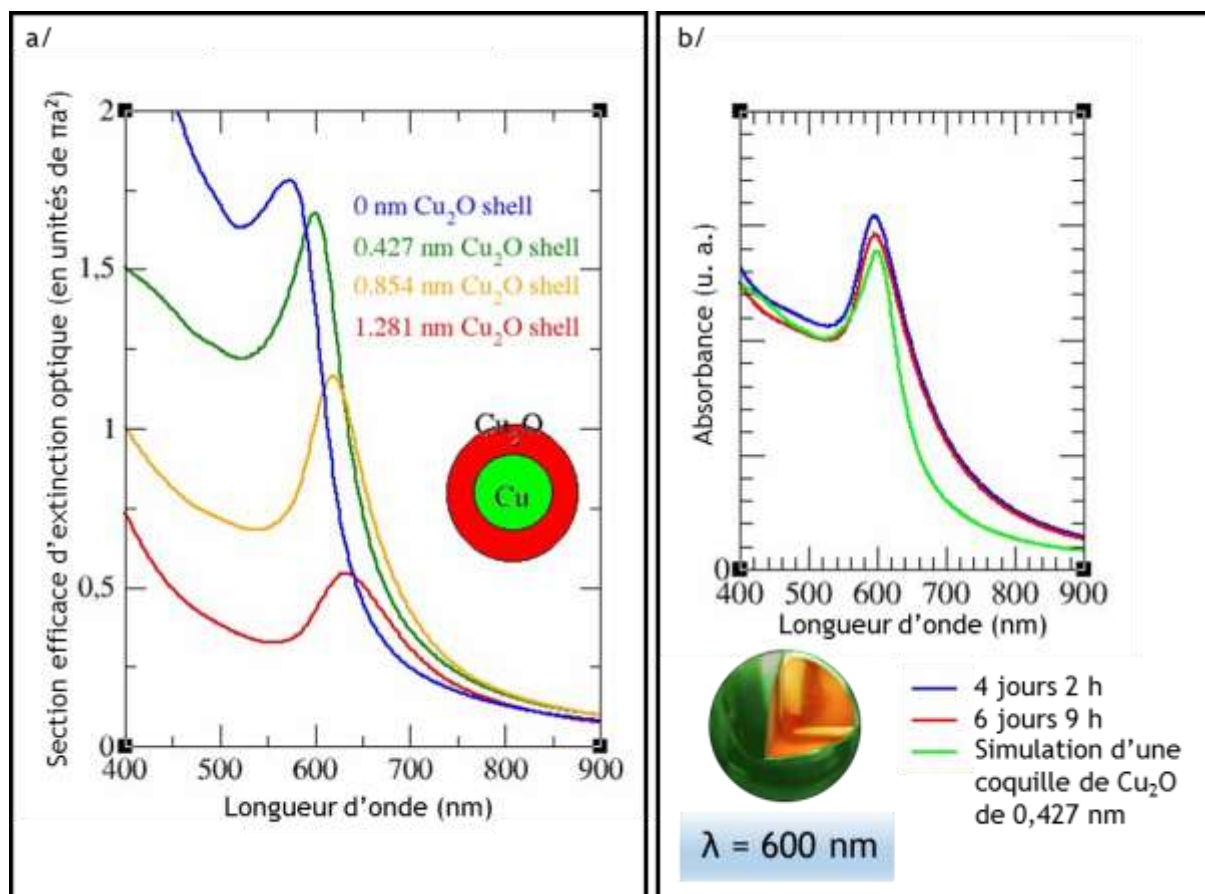
## **II.2- Le couple théorie-expérience : un outil de compréhension du mécanisme de l'oxydation**

La DDA est une méthode de modélisation informatique de dispersion des radiations induites par des particules de forme arbitraire et par des structures périodiques. En fixant arbitrairement une géométrie aux particules, il est possible de simuler leurs propriétés d'absorption. Les simulations DDA, présentées dans cette partie, ont été effectuées en collaboration avec le Pr. Adnen Mlayah au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes des Structures. La morphologie retenue et intégrée aux simulations DDA a été la morphologie sphérique dans un souci de simplification des calculs et connaissant le très bon accord entre le modèle de la sphère et des icosaèdres majoritairement responsables de la réponse plasmonique expérimentale.

Au cours des simulations DDA et afin de modéliser l'échantillon **coll. 2**, une particule de cuivre métallique de taille 5,5 nm a été considérée. A cette particule a été rajoutée, au détriment du cœur métallique de cuivre, une coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'épaisseur



égale au paramètre de maille de la cuprite (0,427 nm) et le spectre résultant a été modélisé (figure V-8 (a)). Cette coquille d'oxyde de cuivre d'épaisseur 0,427 nm sera par la suite appelée « monocouche ». Puis, une seconde et une troisième couche d'oxyde de cuivre ont été ajoutées conduisant à des épaisseurs totales respectives d'oxyde de cuivre de 0,854 nm et 1,281 nm sur la particule simulée. Les spectres d'absorption optique simulés correspondants à ces deux modèles ont été obtenus (figure V-8 (a)).

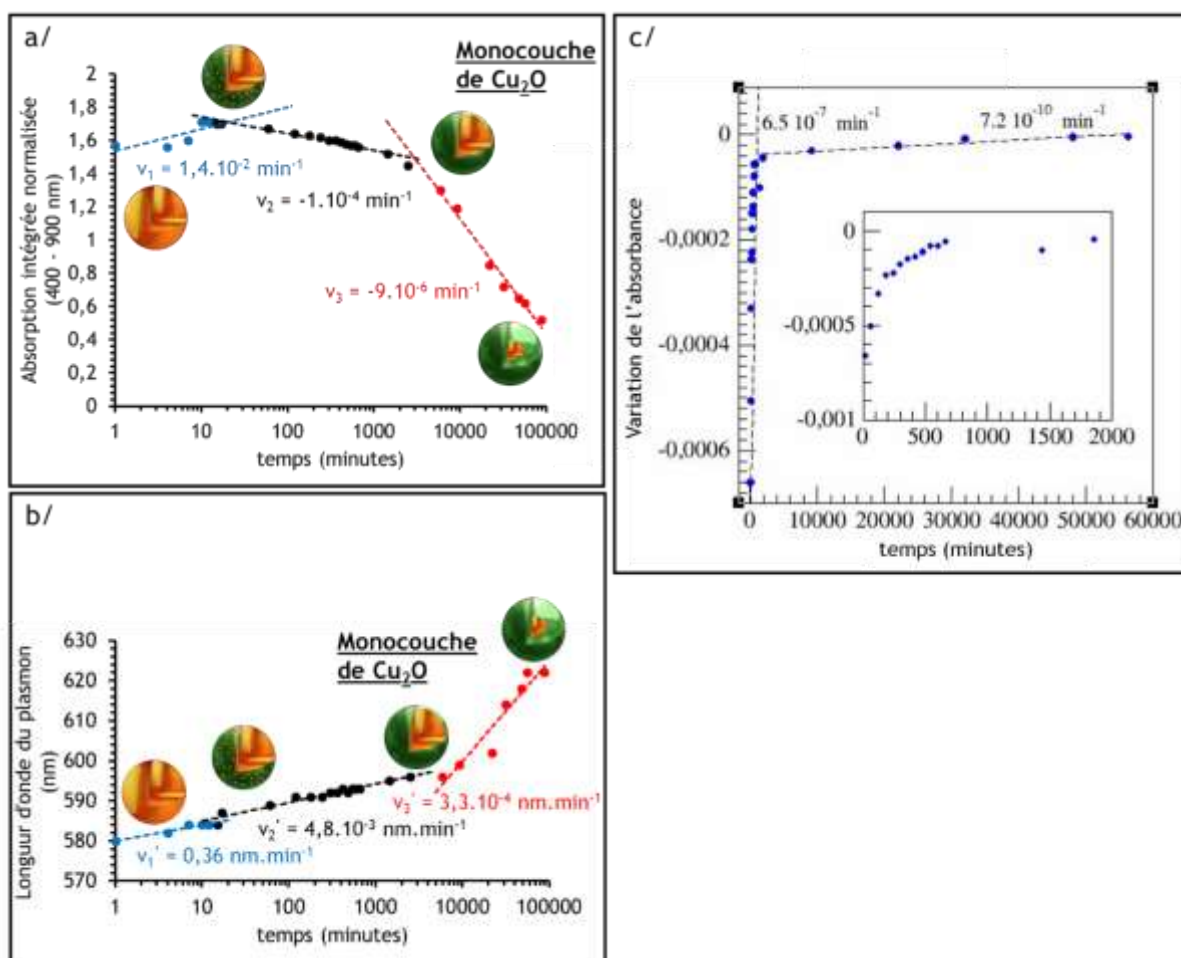


**Figure V-8 :** (a) Simulations DDA des spectres d'absorption optiques pour différentes épaisseurs de coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pour des particules sphériques de taille totale 5,5 nm ; (b) Comparaison entre spectres expérimentaux et spectres simulés.

Afin de suivre, grâce à la réponse plasmonique, les différents stades d'avancement de l'oxydation des nanocristaux de cuivre, ces simulations DDA ont été confrontées aux données expérimentales obtenues pour l'échantillon coll. 2. Ainsi, nous allons pouvoir déterminer l'état d'oxydation des nanocristaux de cuivre à un instant donné du processus d'oxydation. La comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et simulés révèle une bonne corrélation entre les spectres d'absorption obtenus entre 4 jours 2 h ( $\pm 18 \text{ h}$ ) et 6 jours 9 h ( $\pm 18 \text{ h}$ ) d'oxydation, et le spectre simulé correspondant à la présence d'une



monocouche d'oxyde en surface (figure V-8 (b)). D'après cette comparaison entre les données expérimentales et les simulations, une monocouche complète d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  est présente à la surface de nanocristaux lorsque le maximum de la résonance plasmonique est localisé à  $\lambda = 600 \pm 1 \text{ nm}$  soit après une durée d'oxydation d'environ 4 jours et 21 h ( $\pm 18 \text{ h}$ ) en solution. Ce résultat indique une oxydation très lente du système NPs Cu-HDA (coll. 2) en solution. Les incertitudes peuvent paraître assez conséquentes mais elles sont dues à la lenteur du phénomène d'oxydation, le décalage de la position du plasmon de 1 nm nécessitant des durées importantes.



**Figure V-9 :** Tracés de : (a) l'absorption intégrée (entre 400 et 900 nm) normalisée ; (b) la longueur d'onde du maximum d'absorption ; (c) de la variation de l'absorbance ; en fonction de la durée d'oxydation pour l'échantillon coll. 2.

Afin d'extraire, à partir des données expérimentales, la vitesse d'oxydation avant et après formation de la monocouche d'oxyde de cuivre, l'absorption intégrée entre  $\lambda = 400 \text{ nm}$  et  $\lambda = 900 \text{ nm}$  a été tracée, après normalisation, en fonction de la durée d'oxydation. De même, la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la



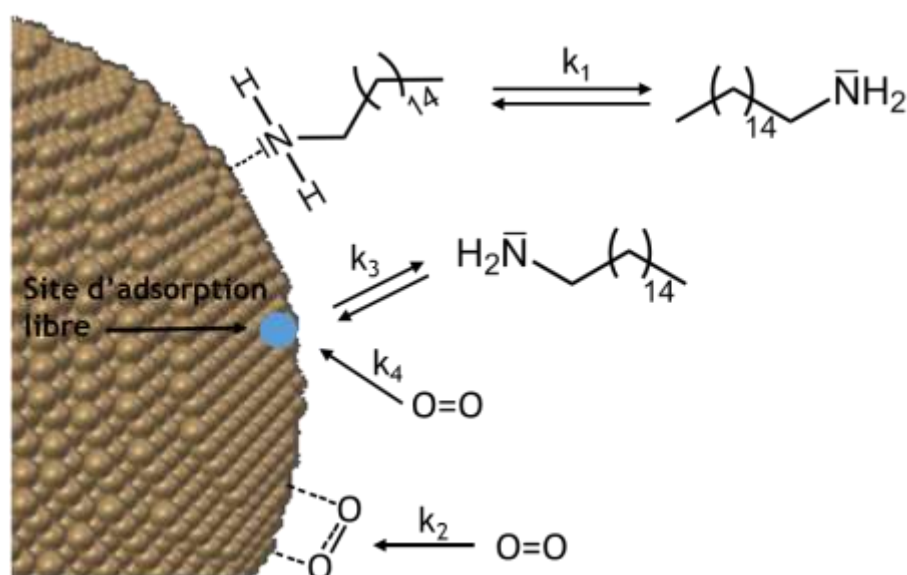
réponse plasmonique a été tracée en fonction de la durée d'oxydation (figure V-9 (a) et (b)).

Sur les deux tracés (figure V-9 (a) et (b)), nous pouvons distinguer trois régimes d'oxydation. Un premier régime d'oxydation très rapide, ayant lieu dans les 15 premières minutes, s'accompagne d'une augmentation de l'absorption intégrée entre 400 et 900 nm ( $v_1 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) ainsi qu'un décalage rapide de la position du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde ( $v_1' = 0,36 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Un second régime d'oxydation rapide se caractérise par une diminution globale de l'absorption intégrée entre 400 et 900 nm ( $v_2 = -1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) et par un décalage de la position du maximum d'absorption jusqu'à atteindre la valeur de 600 nm ( $v_2' = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). A partir de cette valeur de 600 nm, correspondant à la présence d'une monocouche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  complète en surface des nanocristaux, un troisième régime d'oxydation très lent est observé. En effet, l'absorption intégrée entre 400 et 900 nm diminue environ dix fois plus lentement ( $v_3 = -9 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ ) et il en est de même pour la position du maximum d'absorption qui se déplace lentement vers les plus grandes longueurs d'onde ( $v_3' = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). De plus, en suivant la variation de l'absorbance au cours de l'oxydation (figure V-9 (c)), il est possible de déterminer une vitesse d'oxydation moyenne de  $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$  avant formation de la monocouche d'oxyde et de  $7,2 \cdot 10^{-10} \text{ min}^{-1}$  après formation de la monocouche de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La diminution d'un facteur 10 des vitesses de l'évolution de l'absorption intégrée et du déplacement du maximum d'absorption, et d'un facteur 1000 dans le cas de la variation de l'absorbance, atteste de la présence d'une monocouche complète d'oxyde de cuivre à la surface des nanocristaux lorsque le maximum de la résonance plasmonique est localisé à une longueur d'onde de 600 nm. En effet, une fois la coquille d'oxyde de cuivre complète, la surface est protégée ce qui conduit à un ralentissement de l'oxydation du cœur métallique de cuivre.

Dans le cas de l'échantillon **coll. 1**, constitué de nanocristaux de cuivre de taille moyenne 7 nm, la longueur d'onde du maximum d'absorption atteint la valeur de 600 nm à l'issue d'une durée d'oxydation de  $9\text{h} \pm 1\text{h}$  (figure V-7 (a)). Dans le cas de l'échantillon **coll. 1**, et contrairement à l'échantillon **coll. 2**, la formation de la monocouche complète d'oxyde en surface est plus rapide bien que les particules métalliques soit plus grosses (respectivement 7,2 nm contre 5,5 nm en moyenne). Ceci peut s'expliquer par une quantité de HDA 5 fois moins importante dans le cas de **coll. 1** que de **coll. 2** mais aussi par une concentration environ 2 fois plus faible de particules.



Une quantité importante de HDA doit accentuer la compétition entre l'adsorption de HDA ou de dioxygène sur un site d'adsorption disponible (figure V-10). En effet, le dynamisme des ligands se déroulant à la surface d'une nanoparticule peut être vu comme un équilibre ( $k_1$ ) entre un état où une molécule de HDA est en interaction avec un site d'adsorption en surface et un état où ce site potentiel de coordination est libre alors que la molécule de HDA n'est plus liée à la surface. L'adsorption d'une molécule de HDA sur la surface de cuivre est réversible contrairement à l'adsorption irréversible ( $k_2$ ) d'une molécule de dioxygène qui conduit à une dissociation des atomes d'oxygène, première étape de l'oxydation de la nanoparticule métallique.<sup>9</sup> En augmentant la quantité de HDA dans le milieu environnant, la probabilité qu'un site d'adsorption libre entre en interaction avec une molécule de HDA ( $k_3$ ) plutôt qu'une molécule de dioxygène ( $k_4$ ) augmente, conduisant ainsi à une meilleure protection de la nanoparticule face à l'oxydation.

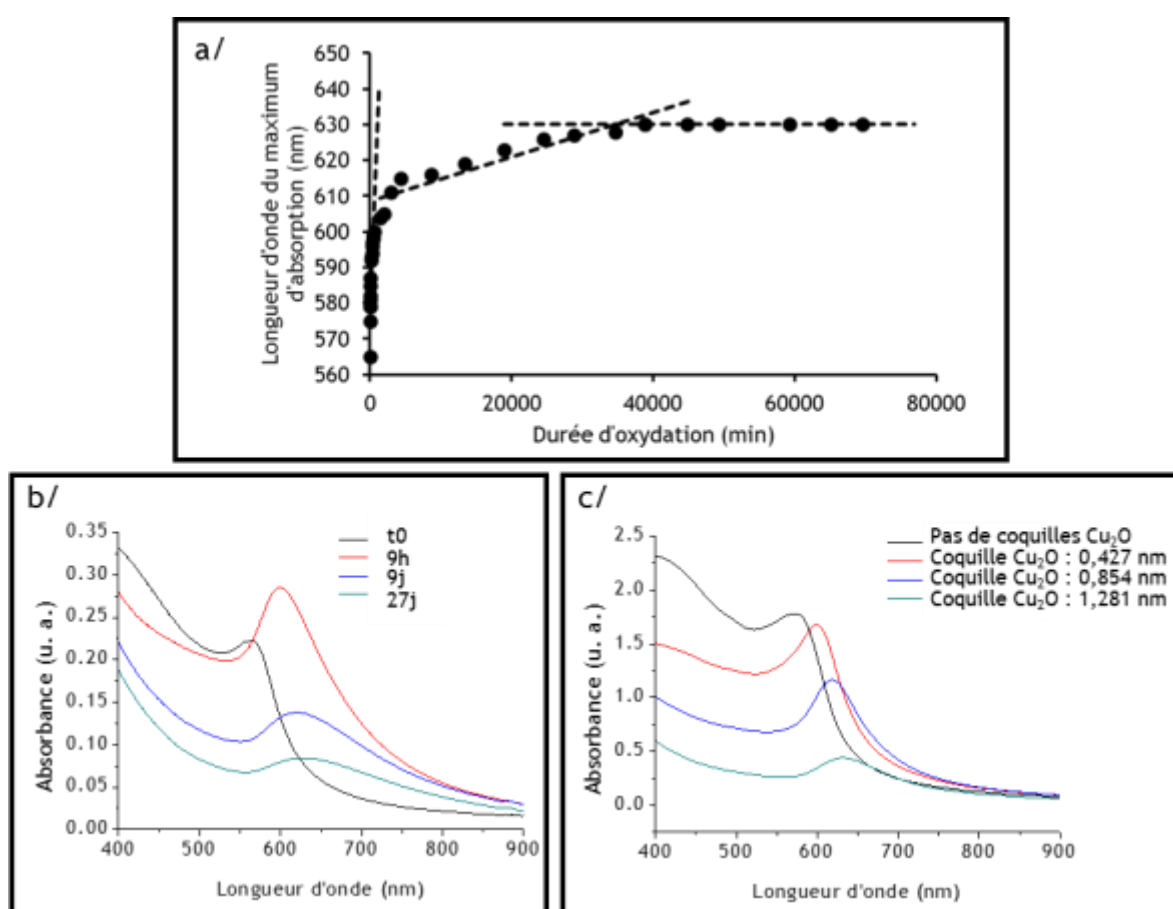


**Figure V-10 :** Représentation schématique de la compétition entre l'adsorption d'une molécule de HDA ou de dioxygène en surface d'une nanoparticule métallique de cuivre.

Cependant, le comportement global des échantillons coll. 1 et coll. 2 vis-à-vis de l'oxydation est similaire. Une fois que la valeur de 600 nm est atteinte, l'oxydation se poursuit de manière beaucoup plus lente comme le montre le tracé de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la durée d'oxydation (figure V-11 (a)). Entre 40000 et 80000 minutes d'oxydation, la position de la résonance plasmonique n'évolue plus et reste localisée à environ 630 nm (figure V-11 (a)). A ce stade, la bande d'absorption de la résonance plasmonique n'est presque plus perceptible (figure V-7 (a)). De plus, les



simulations DDA obtenues pour l'échantillon coll. 2 peuvent être utilisées en première approximation dans le cas de l'échantillon coll.1 puisque les nano-objets ont une taille moyenne très proche. Les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'oxydation de l'échantillon coll. 1 confirment que la localisation à 600 nm de la réponse plasmonique correspond à la présence d'une monocouche d'oxyde de cuivre protégeant la surface des nano-objets. De plus, la comparaison des données expérimentales et des simulations DDA (figure V-11 (b), (c)) a permis de déterminer les durées d'oxydation nécessaires :  $t_1 \approx 9\text{h} \pm 1\text{h}$ ,  $t_2 \approx 9\text{ jours} \pm 2\text{ jours}$ ,  $t_3 \approx 27\text{ jours} \pm 1\text{ jour}$  pour former respectivement une coquille d'oxyde de cuivre d'épaisseur : 0,427nm (monocouche complète), 0,854 nm (2 monocouches) et 1,281 nm (3 monocouches).



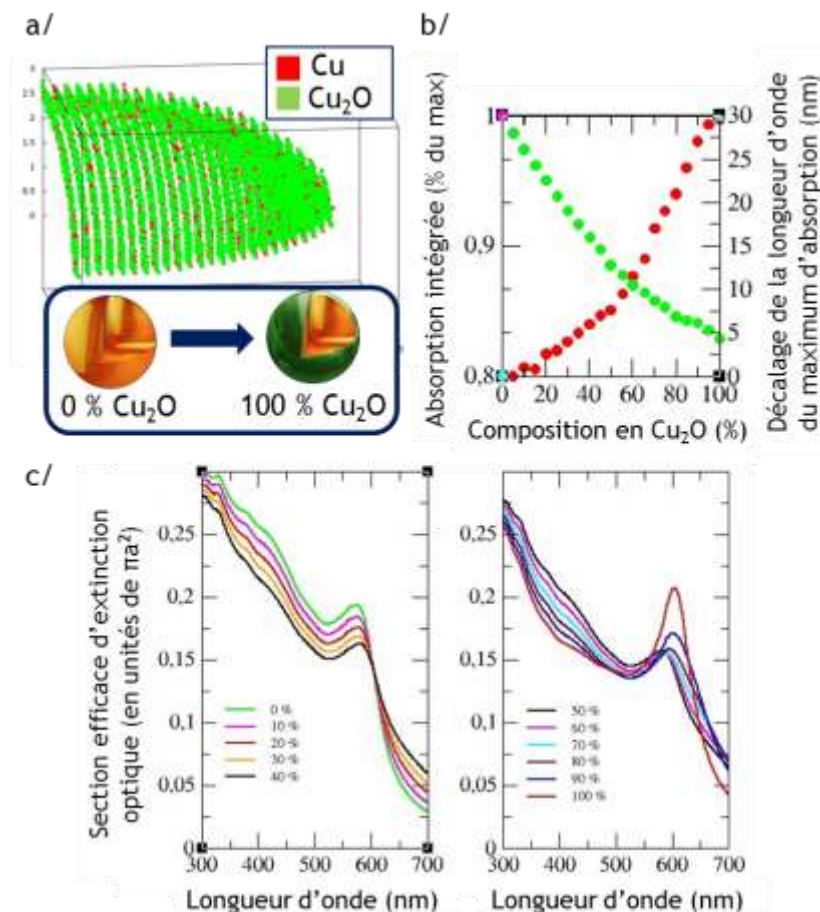
**Figure V-11 :** (a) Evolution de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la durée d'oxydation pour l'échantillon coll. 1 ; (b) Spectres expérimentaux et (c) spectres simulés correspondants à la présence de  $x$  monocouches d'oxyde ( $x \in [0 ; 1 ; 2 ; 3]$ ) pour l'échantillon coll. 1.

La comparaison des spectres simulés obtenus par DDA et des spectres expérimentaux obtenus à partir de solutions colloïdales de nano-objets métalliques de





cuivre résistants à l'oxydation sous environnement ambiant a permis de déterminer que lorsque la résonance plasmonique est localisée à  $\lambda = 600$  nm, une monocouche d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  est présente sur les nanocristaux. Cependant, l'exaltation maximale de la bande de résonance plasmonique (due à la présence d'oxyde de cuivre) en début d'oxydation se révèle antérieure à la formation de la monocouche protectrice d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dans le cadre de l'échantillon coll. 2, l'exaltation maximale est obtenue après 10 minutes d'oxydation alors que la monocouche protectrice n'est formée qu'après 4 jours 2h ( $\pm 18$ h). Par conséquent, comme l'exaltation de la résonance plasmonique est bien antérieure à la formation d'une couche complète d'oxyde, elle ne peut être induite que par la présence en surface d'îlots d'oxyde de cuivre, comme en attestent de nombreuses études réalisées sur l'oxydation du cuivre.<sup>10,11</sup>



**Figure V-12 :** (a) Représentation de la coquille composite constituée de dipôles de cuivre et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  répartis aléatoirement ; (b) Evolution de l'absorption intégrée et du décalage de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la composition en  $\text{Cu}_2\text{O}$  ; (c) Spectre simulés à partir de différentes compositions en oxyde de cuivre de la coquille composite.



Afin de rendre compte de l'oxydation à la surface des nanocristaux de cuivre avant formation de la monocouche complète d'oxyde, de nouvelles simulations DDA ont été réalisées par le Professeur Adnen Mlayah au CEMES en envisageant une nanoparticule sphérique de taille 5,5 nm. Pour cela, ce n'est plus une coquille complète d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  qui a été modélisée mais une coquille composite de même épaisseur (0,427 nm) constituée de dipôles de Cu et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  répartis aléatoirement (figure V-12 (a)). En faisant varier la composition en dipôles  $\text{Cu}_2\text{O}$  de cette coquille composite entre 0 et 100%, c'est-à-dire en faisant évoluer le modèle d'une nanoparticule sphérique purement métallique vers une nanoparticule présentant une monocouche d'oxyde en surface, les spectres simulés en fonction de la composition de la coquille composite ont été obtenus (figure V-12 (c)). L'absorption intégrée des spectres simulés ainsi que le décalage de la longueur d'onde du maximum d'absorption ont été représentés en fonction de la composition en  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la coquille composite (figure V-12 (b)). Sur ces simulations (figure V-12 (b)), nous pouvons constater une diminution globale de l'absorption intégrée entre 400 et 900 nm lorsque la composition en dipôle  $\text{Cu}_2\text{O}$  varie entre 0 et 100%. Cependant, les spectres simulés sur la figure V-12 (c) montrent que lorsque la quantité d'oxyde est importante (à partir de 80%), ce dernier permet, du fait de son indice optique d'exalter le plasmon. En fait, sur ces simulations, l'exaltation n'est pas assez importante pour compenser la réduction du nombre de dipôles de Cu (réduction du cœur métallique), expliquant ainsi la diminution globale de l'absorption intégrée. Le décalage vers le rouge de la longueur d'onde du maximum d'absorption devient plus prononcé à partir d'une composition de 60% en dipôles  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la coquille composite (figure V-12 (b)).

L'exaltation de la réponse plasmonique, observée expérimentalement dans les premiers stades de l'oxydation (figure V-7), résultent de la présence de clusters d'oxyde de cuivre en surface. Ces derniers suffisent à décaler vers les grandes longueurs d'onde la position de la résonance plasmonique, qui se retrouve en dehors de la région spectrale où se déroulent les transitions interbandes (cf chapitre IV). L'effet d'amortissement résultant de ces transitions interbandes disparaît alors et la réponse plasmonique s'intensifie.<sup>12,13</sup> D'autre part, l'exaltation de la résonance plasmonique peut également être due à l'augmentation de la constante diélectrique  $\epsilon$  du milieu environnant le cœur métallique,<sup>14</sup> puisque cette dernière a une valeur proche de 9 pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  massif et de 2,7 pour des espèces alkylamines.<sup>15</sup> Dans notre cas, il s'agit probablement d'une combinaison de ces deux phénomènes qui contribuent à l'exaltation initiale de la réponse plasmonique.



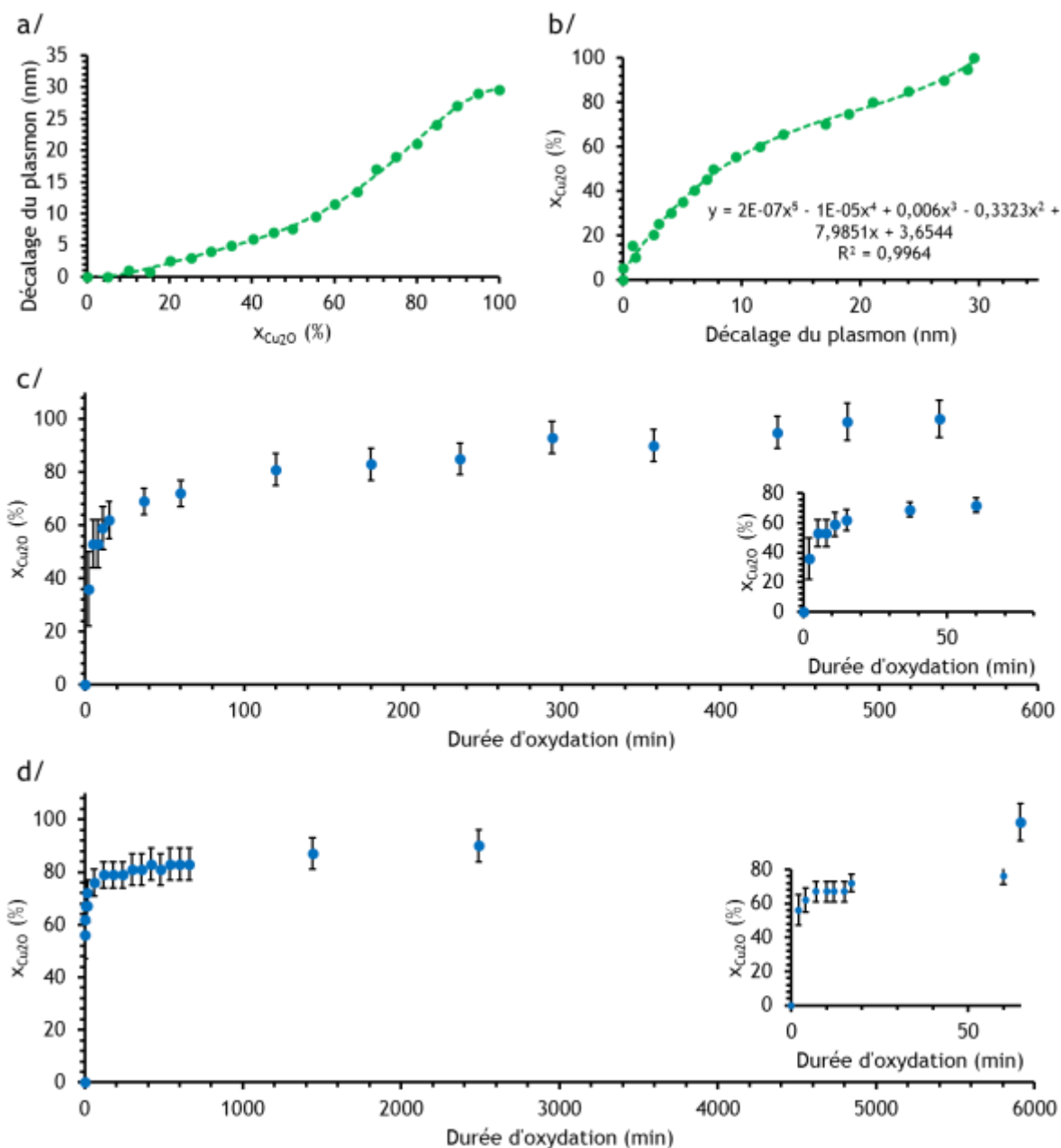
Cependant, ces dernières simulations ne permettent pas d'expliquer l'augmentation rapide de la ligne de base au cours du premier régime d'oxydation mis en évidence expérimentalement (figure V-9 (a)). Il est probable que les limites du modèle électromagnétique utilisé au cours des calculs en soient en partie responsables. En effet, le modèle utilisé, et réalisé pour un milieu continu et homogène, présente trois limites majeures. Premièrement, la morphologie choisie arbitrairement est la sphère afin de simplifier les calculs mais expérimentalement, ce sont des icosaèdres et quelques décaèdres qui sont présents en solution. Deuxièmement, au cours des simulations une répartition aléatoire de l'oxyde de cuivre sur la surface a été envisagée. Il est possible qu'expérimentalement, les clusters d'oxyde ne se répartissent pas aléatoirement sur la surface des nanocristaux mais croissent par îlots. Enfin, les valeurs des constantes diélectriques du  $\text{Cu}_2\text{O}$  et du Cu massif ont été utilisées au cours des calculs, cette valeur est sûrement différente dans le cadre de clusters d'oxyde présents à la surface de nanocristaux métalliques de cuivre. Toutefois, l'augmentation de la ligne de base au cours du premier régime d'oxydation pourrait peut-être s'expliquer par l'absorption optique des clusters de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , puisque l'oxyde de cuivre (I) absorbe dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 300 et 500 nm.<sup>16,17,18</sup>

Les simulations présentées sur la figure V-12 sont en accord avec les données expérimentales obtenues à partir de coll. 2. Le second régime d'oxydation mis en évidence expérimentalement (figure V-9 (a)) présente une diminution globale de l'absorption intégrée entre 400 et 900 nm avant formation de la monocouche protectrice en accord avec les simulations décrites ci-dessus (figure V-12 (b)). La comparaison de ces simulations avec les données expérimentales va permettre de déterminer la quantité d'oxyde présente en surface avant formation de la monocouche complète d'oxyde.

A partir des données simulées, nous avons représenté le décalage de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la composition en  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $x_{\text{Cu}_2\text{O}}$ ) de la coquille composite (figures V-12 (b) et V-13 (a)). Inversement, la représentation de la composition en  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la coquille composite en fonction du décalage de la longueur d'onde plasmon a été réalisée (figure V-13 (b)). Une fonction polynomiale d'ordre 5 corrèle bien avec les données simulées avec un facteur de corrélation  $R^2$  de 0,9964. En attribuant une longueur d'onde de 600 nm à une monocouche complète d'oxyde ( $x_{\text{Cu}_2\text{O}} = 100\%$ ), nous sommes en mesure, à partir de la fonction polynomiale obtenue, de déterminer la composition en  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la surface des nano-objets en fonction de la durée



d'oxydation à partir des positions de la résonance plasmonique obtenues expérimentalement (figure V-13 (c) et (d)).



**Figure V-13 :** Représentations du : (a) décalage du plasmon simulé en fonction de la composition en oxyde de la coquille composite ; (b) de la composition en oxyde de la coquille composite en fonction du décalage du plasmon simulé ; Détermination de la composition en oxyde de la première couche métallique en fonction de la durée d'oxydation pour : (c) coll. 1 ; (d) coll. 2.

La figure V-13 (d) montre que la surface des nano-objets de coll. 2 est composée de  $x_{Cu_2O} = 56 \pm 9$  % d'oxyde après seulement 2 minutes d'oxydation en solution. Après 10



minutes d'oxydation, lorsque l'intensité du plasmon est la plus forte (figures V-7 (b) et V-9 (a)), la surface des nano-objets est oxydée d'environ  $67 \pm 6\%$ . Cette quantification de l'oxyde en surface est en accord avec le premier régime d'oxydation rapide mis en évidence précédemment (figure V-9 (a)). En une dizaine de minutes, près de 70% de la surface des nano-objets est oxydée. Les données obtenues expérimentalement montrent que l'oxydation des 30% de Cu (0) en surface restant à oxyder va nécessiter plusieurs jours afin de former la monocouche d'oxyde protectrice. Le second régime d'oxydation observé précédemment correspond donc au passage d'une surface oxydée à environ 70% à une surface oxydée à 100%. Les simulations réalisées avec le modèle de la coquille composite ont montré une exaltation de la résonance plasmonique à partir d'une composition en oxyde de la coquille composite de 80%. Expérimentalement, nous retrouvons bien cette tendance, l'exaltation se produisant dans les premiers stades de l'oxydation au cours de la transformation rapide de la surface des nano-objets métalliques en oxyde. Le même raisonnement a été poursuivi dans le cadre de coll. 1 (figure V-13 (c)). A l'issue de 15 minutes d'oxydation de coll. 1, l'absorption intégrée est maximale (figure V-7 (a)) et la surface est oxydée à environ  $62 \pm 7\%$ . Bien que nous retrouvions la même tendance pour coll. 1 que pour coll. 2, une oxydation de la surface à hauteur de  $70 \pm 5\%$  nécessite  $45 \pm 8$  minutes pour coll. 1 soit une durée plus longue que pour coll. 2. Ceci peut être dû à la plus grande taille des particules (5,5 nm pour coll. 1 et 7 nm pour coll. 2), la surface à oxyder se trouvant par conséquent plus importante.

L'utilisation de simulations DDA sur le système [NPs Cu-HDA] a permis de déterminer la composition en oxyde des particules de cuivre à partir d'une simple lecture expérimentale de la longueur d'onde du maximum d'absorption. Dans le cas de nano-objets métalliques résistants à l'oxydation, il permet également de quantifier la composition en oxyde de la première couche atomique de surface. Ce modèle est généralisable quel que soit la taille et la morphologie des nano-objets. Cependant, du fait de ses limites, il n'est pas en mesure d'expliquer l'augmentation de la ligne de base observée au cours des premières minutes d'oxydation, le modèle expérimental étant plus complexe que le modèle théorique.

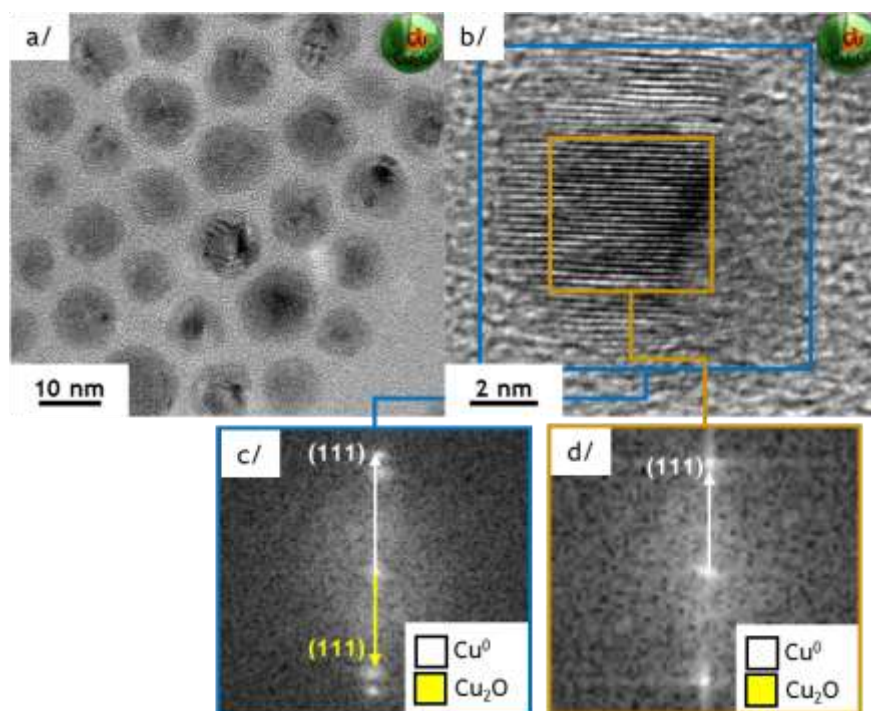


### III- Résistance à l'oxydation des nanocristaux de cuivre

#### III.1- Passivation de la surface : ralentissement de la cinétique d'oxydation

Comme la cinétique d'oxydation des nanocristaux de coll. 1 est très lente, il est aisé d'effectuer des observations microscopiques en HRTEM à l'issue de différentes durées d'oxydation (figure V-14).

Après 13 jours d'oxydation en solution, des systèmes cœur-coquilles sont observés (figure V-14 (a et b)). Sur le cliché V-14 (b), des transformées de Fourier ont été réalisées sur le cœur et sur l'ensemble de la particule observée. Ces dernières révèlent que le cœur des nano-objets observés est bien du cuivre métallique  $\text{Cu}^0$  alors que la coquille est constituée de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Après plusieurs jours d'oxydation,<sup>1</sup> la solution colloïdale devient verte (figure V-7 (c)) et cette coloration est due aux propriétés plasmoniques de systèmes cœur-coquilles  $\text{Cu}_2\text{O}@Cu$ .

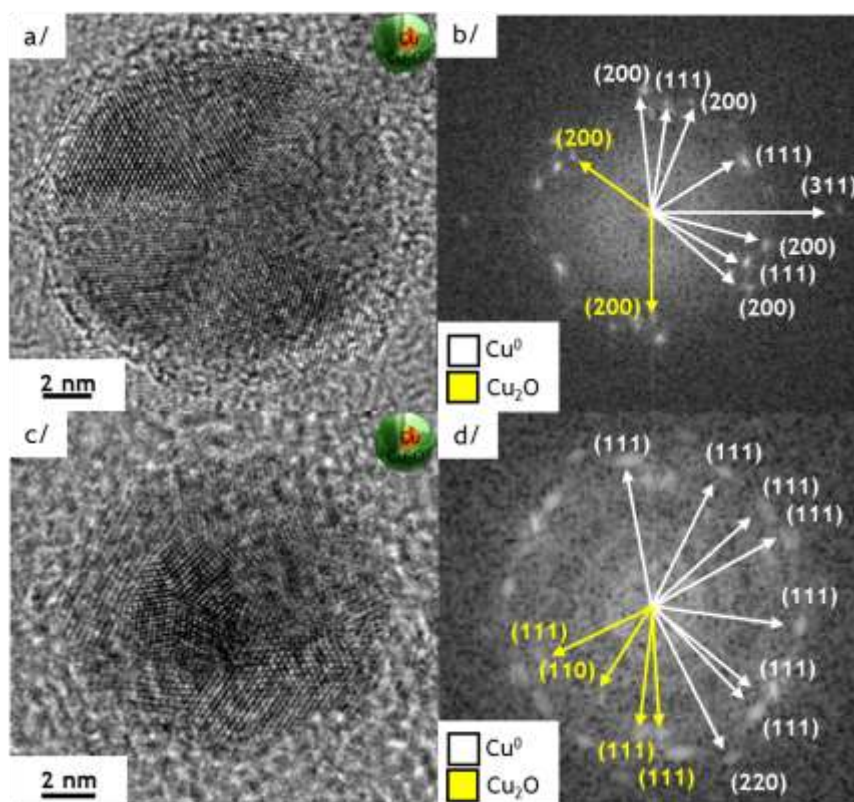


**Figure V-14** : (a et b) Observations en HRTEM de cœur-coquilles  $\text{Cu}_2\text{O}@Cu$  au-delà de 13 jours d'oxydation ; (c) transformée de Fourier de la zone bleue ; (d) et orange.



D'autres observations microscopiques en HRTEM ont été réalisées pour des durées d'oxydation de l'échantillon **coll.1** plus courtes (figure V-15). Un icosaèdre  $\text{Cu}_2\text{O}@Cu$  est observé en HRTEM selon un axe de symétrie d'ordre 2,<sup>19</sup> après 4 jours et 15h d'oxydation de la solution **coll.1** (figure V-15 (a)). La différence de contraste entre la surface de cet objet et son cœur ainsi que la transformée de Fourier (figure V-15 (b)) permet de mettre en évidence une fine coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  qui présente une épaisseur comprise entre 1,1 et 0,5 nm et dont l'épaisseur moyenne est  $0,8 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ . Nous avons vu lors de la comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et simulés (figure V-11 (b et c)), qu'une coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'épaisseur 0,854 nm devrait être présente après  $9 \pm 2$  jours d'oxydation de **coll.1**. Sur le cliché de microscopie V-15 (a), nous retrouvons en moyenne le même ordre de grandeur d'épaisseur de la coquille mais pour une durée d'oxydation (4 jours 15 h) inférieure à celle prévue lors des comparaisons des spectres d'absorption. Cette différence peut être due d'une part à la particule observée dont le diamètre (environ 14 nm) est supérieur au diamètre moyen ( $7,2 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$ ). En effet, les simulations ne prennent en compte qu'une taille moyenne mais en aucun cas une distribution de tailles que nous avons inévitablement en réalité, aussi peu étendue soit elle. D'autre part, des incertitudes peuvent être induites compte tenu de la difficulté de mesurer l'épaisseur de la coquille en se fiant au contraste du cliché (figure V-15(a)). Des mesures en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons transmis (EELS) sont à envisager pour avoir une meilleure précision sur la mesure des coquilles d'oxydes. Cependant, l'observation de cette grosse particule, dont la taille est à la limite supérieure de la distribution de tailles de **coll.1** (figure V-1 (a)), a permis de visualiser, sans ambiguïté, un icosaèdre présentant une mince coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  après 4 jours 15h d'oxydation en solution.

Après 14 jours 5h d'oxydation, des systèmes icosaédriques  $\text{Cu}@Cu_2\text{O}$  sont observés en HRTEM. La figure V-15 (c et d) représente l'un d'entre eux ainsi que la transformée de Fourier correspondante. Ce dernier présente une coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dont l'épaisseur représente environ la moitié du rayon de la particule. La majorité des plans cristallins observés sont des plans 111 aussi bien sur le cœur métallique de cuivre que sur la coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (figure V-15 (d)). Cependant, d'autres plans (220 et 110) sont observés, ce qui laisse supposer la présence de défauts le long des arêtes ou des sommets.

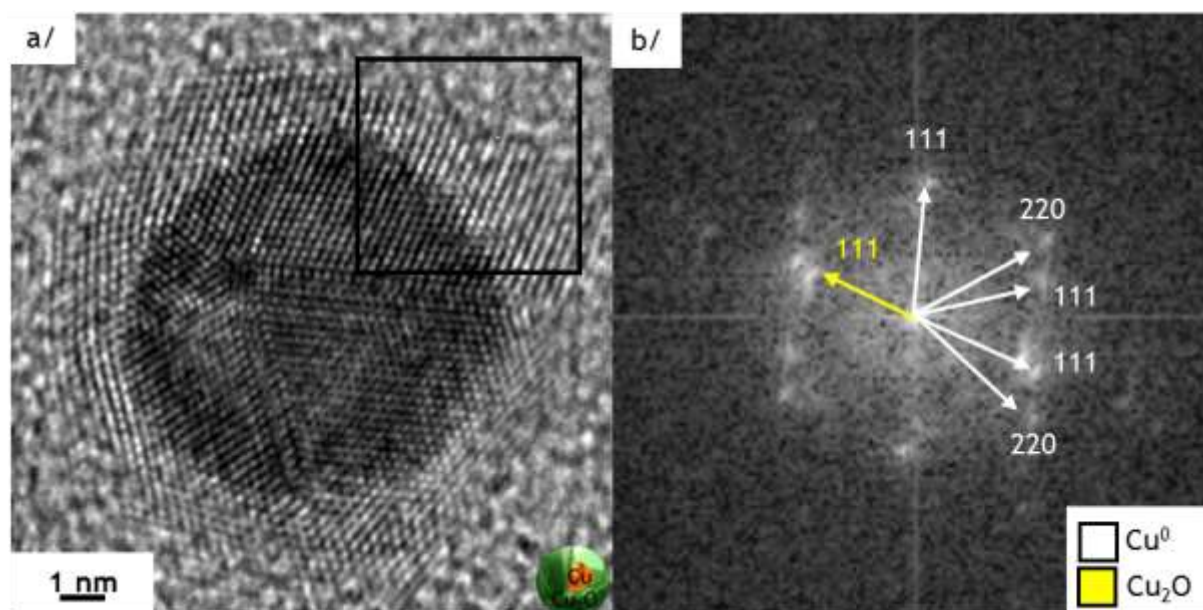


**Figure V-15** : Observations en HRTEM et transformée de Fourier de NPs  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu}$  après une durée d'oxydation de : (a et b) 4 jours 15h ; (c et d) 14 jours 5h.

De la même manière, après plusieurs jours d'oxydation, des systèmes décaédriques  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu}$  sont observés en HRTEM (figure V-16). Ce cliché révèle, sur un décaèdre polycristallin observé selon un axe de symétrie d'ordre 5, la présence de défauts le long des arêtes ainsi qu'une troncature au niveau du sommet. La transformée de Fourier, réalisée sur une partie de ce nanocrystal maclé, met en évidence la présence de plans (111) et de plans (220) au sein du cœur métallique et de plans (111) pour la coquille d'oxyde.

L'ensemble des observations microscopiques réalisées après des durées importantes d'oxydation en solution met en évidence que la morphologie des nano-objets est conservée au cours de l'oxydation.

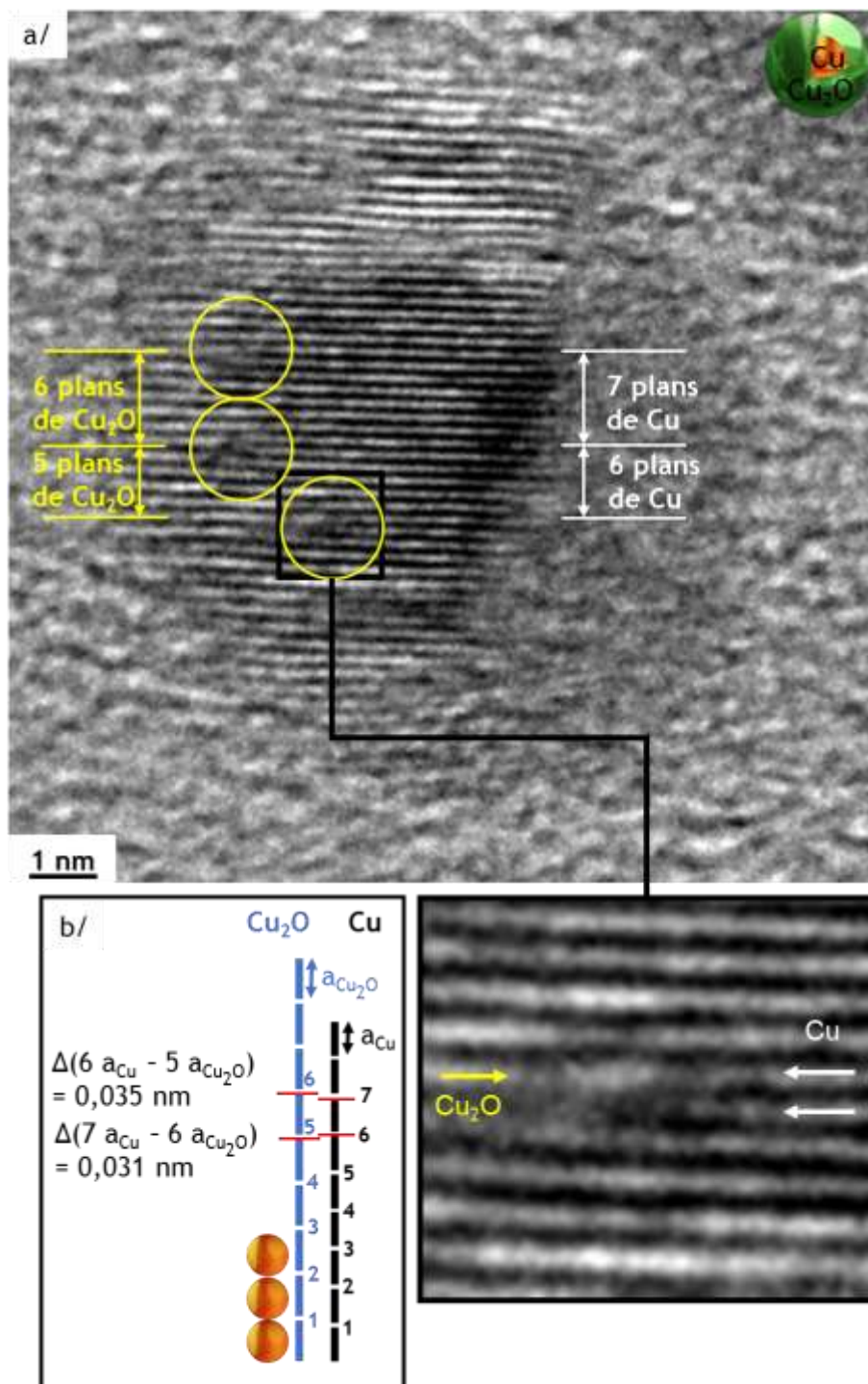




**Figure V-16 :** (a) Observation en HRTEM d'un système décaédrique polycristallin  $\text{Cu}_2\text{O}@Cu$  après plusieurs jours d'oxydation ; (b) Transformée de Fourier réalisée sur une partie de la particule.

De plus, en jouant sur la focalisation au cours des observations microscopiques en transmission, il est possible d'observer directement sur certains objets, les plans cristallins du cœur métallique et de la coquille d'oxyde suivant une même direction (figure V-14 (b)). La transformée de Fourier de ce cliché révèle uniquement une paire de tâches de diffraction pour le cuivre métallique et une autre paire de tâches pour l'oxyde, et comme ces tâches sont alignées cela signifie que les plans cristallins du cœur et de la coquille sont alignées. Une observation de l'interface entre la coquille d'oxyde et le cœur métallique a été réalisée, et pour plus de clarté, ce cliché a été agrandi (figure V-17 (a)).

L'observation de cette interface montre que la majorité des plans cristallins du cuivre métallique et de l'oxyde se confondent à ce niveau, révélant une épitaxie entre le cœur métallique et la coquille oxydée.



**Figure V-17 :** (a) Observation en HRTEM de l'interface entre la coquille de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le cœur de  $\text{Cu}$  ; (b) représentation schématique d'un empilement de plans (111) de  $\text{Cu}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

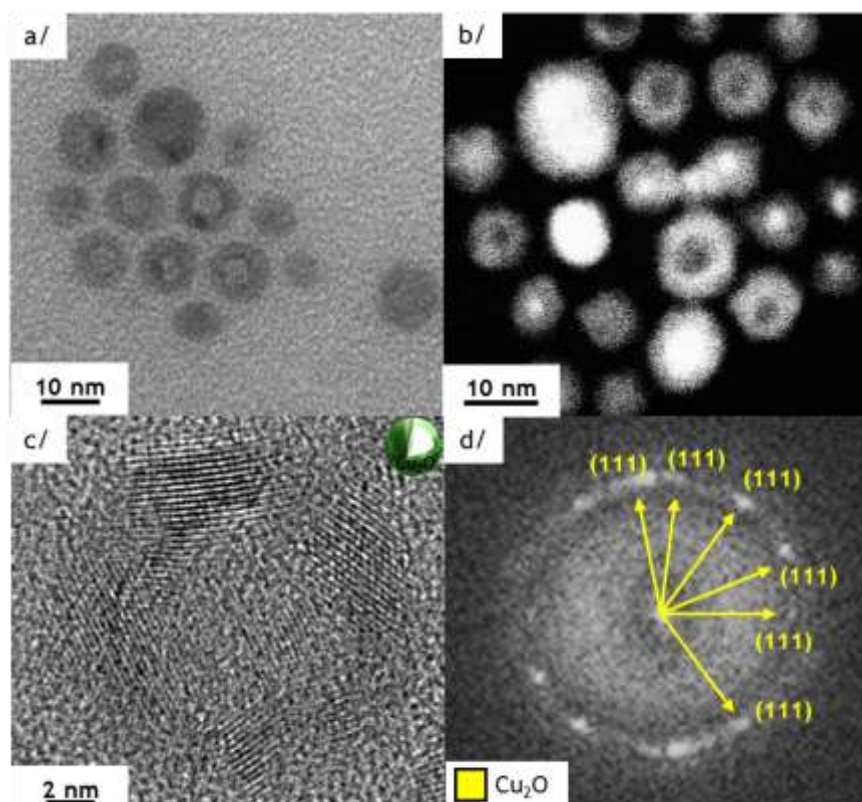
Cependant des zones floues (matérialisées par un cercle jaune sur la figure V-17 (a)) sont ponctuellement observées à l'interface. Un agrandissement d'une de ces zones révèle la présence d'un défaut dans la structure cristalline résultant de la combinaison de deux plans cristallins du cuivre métallique qui finissent par ne former plus qu'un seul plan



cristallin dans la coquille d'oxyde. La présence de ces défauts résulte de la différence du paramètre de maille de la structure cristalline du cuivre métallique ( $a_{\text{Cu}} = 0,361 \text{ nm}$ ) et de la cuprite ( $a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,427 \text{ nm}$ ). Sur la figure V-17 (a), nous avons compté entre 2 défauts, la présence de 6 plans cristallins de Cu pour 5 de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et 7 plans de Cu pour 6 de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Du fait de la différence des paramètres de maille entre le cuivre et la cuprite, le système a besoin d'accorder les 2 réseaux. Si nous empilons schématiquement des plans (111) du métal et de l'oxyde en prenant en compte leurs paramètres de maille respectifs (figure V-17 (b)), nous pouvons constater qu'il existe deux cas de figure où la différence de distance entre ces deux systèmes est faible, rendant ainsi possible un accord entre les deux réseaux. Ces deux cas particuliers ont lieu lorsque 6 et 5 plans cristallins ( $\Delta = 0,035 \text{ nm}$ ), ou 7 et 6 plans cristallins ( $\Delta = 0,031 \text{ nm}$ ) respectivement de Cu et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont empilés côte à côte. Ce sont ces deux cas qui sont observés expérimentalement.

Ces observations microscopiques réalisées à l'interface entre la coquille d'oxyde et le cœur métallique témoignent de l'existence de contraintes mécaniques à l'échelle atomique pour l'accordement des réseaux du cuivre et de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ .<sup>20</sup> Ces contraintes facilitent les mécanismes de diffusion atomique générant la phase oxydée.<sup>21</sup>

A la fin du processus d'oxydation, la solution colloïdale devient incolore (figure V-7 (c)), et la bande de résonance plasmonique s'effondre. Les observations microscopiques en HRTEM menées sur l'échantillon coll. 1 après 50 jours d'oxydation mettent en évidence la présence de coquilles creuses de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (figure V-18 (a et b)). La cavité présente au centre de la particule observée sur le cliché V-18 (c) représente environ 17% de son volume total et semble avoir conservé la morphologie initiale que présentait celle-ci avant oxydation. Tout se passe comme si la cavité gardait en mémoire la géométrie initiale du nano-objet initial. La formation de cavités au cours de l'oxydation de nanoparticules métalliques est appelée effet Kirkendall « à l'échelle nanométrique » et correspond à une diffusion des atomes de cuivre vers les zones oxydées en surface.<sup>22</sup> La formation des cavités sur ces nano-objets a été ici observée après création d'une coquille d'oxyde comme cela a été montré pour l'oxydation de nanoparticules de nickel.<sup>23</sup>



**Figure V-18** : Observations de coquilles creuses de  $\text{Cu}_2\text{O}$  : (a) en TEM ; (b) en HRTEM (champ clair) ; (c et d) en HRTEM et transformée de Fourier.

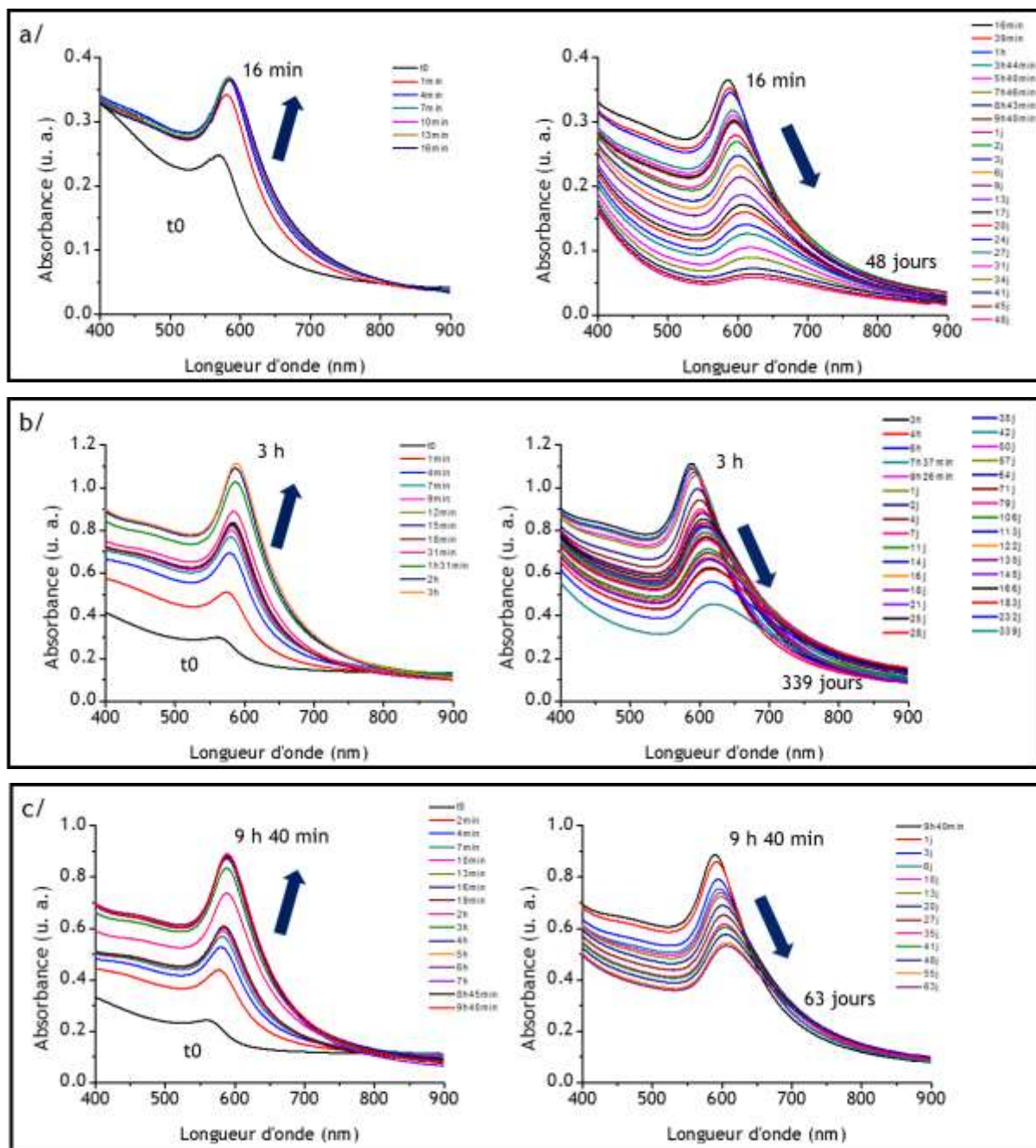
Les observations microscopiques menées pour différentes durées d'oxydation ont permis d'étudier plus en détails la morphologie des nano-objets présents en solution et notamment la présence de défauts à l'interface entre la coquille d'oxyde et le cœur métallique. L'étude ayant été menée jusqu'à son terme, nous avons pu mettre en évidence un effet Kirkendall « à l'échelle nanométrique » qui se met en place dans les derniers stades de l'oxydation. Bien que les nanocristaux de cuivre s'oxydent lentement en solution en condition ambiante, nous avons cherché à augmenter leur résistance à l'oxydation en modifiant la quantité de l'agent stabilisant (HDA).

### III.2- Rôle de la quantité de ligands sur la diffusion de l'oxygène dans le milieu colloïdal

Afin d'étudier le rôle protecteur de la HDA vis-à-vis de l'oxydation des nanocristaux de cuivre, différentes quantités de HDA ont été ajoutées à l'échantillon coll.1 sous atmosphère contrôlée, et l'oxydation a été suivie par spectroscopie UV-Visible. En réalisant la synthèse de coll. 1 (à partir de 0,1 eq. de HDA) et en ajoutant une quantité



supplémentaire de HDA après synthèse, nous nous assurons de conserver des solutions colloïdales constituées de particules de même taille moyenne et de même distribution de tailles. En effet, une synthèse de particules avec une quantité plus importante de l'agent stabilisant ne conduit pas à des particules de même taille moyenne.<sup>1</sup>

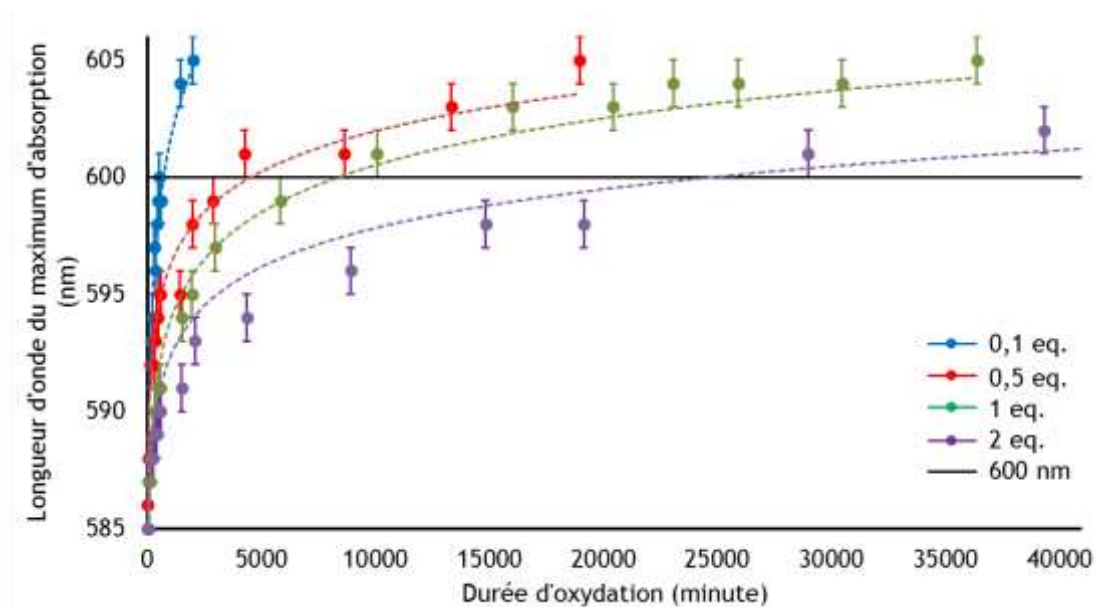


**Figure V-19 :** Suivi de l'oxydation par spectroscopie UV-Visible des échantillons : (a) coll. 3 (0,5 eq. HDA) ; (b) coll. 4 (1 eq. HDA) ; (c) coll. 5 (2 eq. HDA).

A partir de coll.1, trois nouvelles solutions colloïdales contenant différentes quantité de HDA ont été préparées : coll. 3 (0,5 eq. HDA) ; coll. 4 (1 eq. HDA) ; coll. 5 (2



eq. HDA). Un suivi de l'oxydation a été réalisé par spectroscopie UV-Visible pour chacun de ces trois nouveaux échantillons (figure V-19). Dans chaque cas, nous pouvons constater que plus la quantité de HDA dans le milieu est importante (0,1 eq. ; 0,5 eq. ; 1 eq. ; 2 eq.), plus l'exaltation de la bande de résonance plasmonique est maintenue dans le temps (respectivement 15 min ; 16 min ; 3h ; 9h 40min), bien qu'elle finisse toutefois par s'effondrer (figures V-7 (a) et V-19).



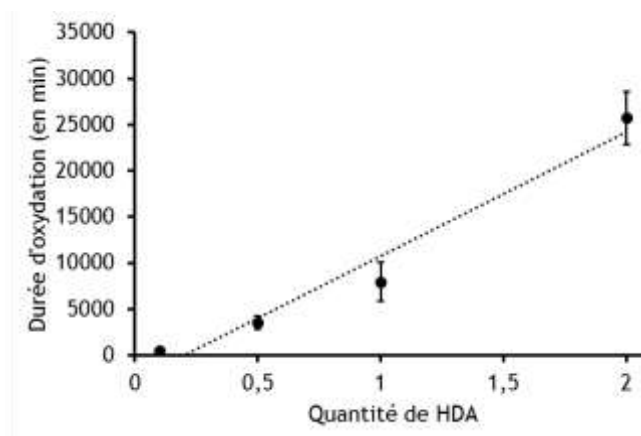
**Figure V-20 :** Représentation de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la durée d'oxydation pour coll. 1 (0,1 eq. HDA) ; coll. 3 (0,5 eq. HDA) ; coll. 4 (1 eq. HDA) ; coll. 5 (2 eq. HDA).

Sur la figure V-20, nous avons représenté, d'après les données expérimentales, la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la durée d'oxydation. Nous pouvons en déterminer le temps qu'il a fallu au système pour former une monocouche d'oxyde en surface (lorsque la longueur d'onde a une valeur de 600 nm). Respectivement, une durée d'oxydation de 9h ( $\pm 1$ h) ; 2 jours ( $\pm 12$ h) ; 5 jours ( $\pm 35$ h) ; 18 jours ( $\pm 2$  jours) est nécessaire pour former une monocouche d'oxyde à la surface de particules de tailles moyennes  $7,2 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$  en présence de 0,1 eq. (coll. 1) ; 0,5eq. (coll. 3) ; 1 eq. (coll.4) ; 2 eq. (coll. 5) de HDA en solution.

Bien que l'exaltation commence à diminuer après une même durée d'oxydation pour coll. 1 et coll.3 (figure V-7 (a) et V-19 (a)), la formation de la monocouche d'oxyde nécessite 5 fois plus de temps. De plus, dans le cas de coll. 4 (figure V-19 (b)), une bande



de résonance plasmonique, témoin de l'existence d'un cœur métallique, est toujours présente après 339 jours, représentant presque un an d'oxydation en solution. Ce phénomène est encore plus marqué pour coll. 5, puisque les données expérimentales (figures V-19 (c) et V-20) montrent que le plasmon atteint une longueur d'onde de 600 nm après 18 jours ( $\pm 2$  jours) d'oxydation. Plus la quantité de HDA est importante dans le milieu colloïdal est plus le phénomène d'oxydation est ralenti (figure V-10).



**Figure V-21** : Représentation de la durée d'oxydation nécessaire pour que le plasmon atteigne la valeur de 600 nm en fonction de la quantité de HDA présente dans le milieu colloïdal.

En représentant la durée d'oxydation nécessaire pour atteindre la valeur de 600 nm en fonction de la quantité de HDA présente (figure V-21), il semblerait que le ralentissement du phénomène d'oxydation soit proportionnel à la quantité de HDA présente dans le milieu.

Dans chacun des cas, avant formation de la monocouche d'oxyde, la composition en  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la surface a été évaluée (tableau V-1). Une composition en  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la surface de l'ordre de  $70 \pm 7\%$  correspond à l'exaltation maximale de la bande de résonance plasmonique (tableau V-1, figure V-7 (a), figure V-19) donnée par des nanocristaux de cuivre de taille moyenne  $7,2 \pm 1,1$  nm. Globalement, une augmentation de la quantité de HDA dans le milieu colloïdal a tendance à retarder les vitesses d'évolution : de l'absorption intégrée normalisée entre 400 et 900 nm ( $v_1$ ,  $v_2$  et  $v_3$ ), et de la localisation du plasmon ( $v_1'$ ,  $v_2'$ ,  $v_3'$ ) pour chacun des trois régimes d'oxydation mis en évidence précédemment (tableau V-2).



coll. 1 (0,1 eq. HDA)		coll. 3 (0,5 eq. HDA)		coll. 4 (1 eq. HDA)		coll. 5 (2 eq. HDA)	
durée d'oxydation (min)	Composition de la première couche $x_{Cu_2O}$ (%)	durée d'oxydation (min)	Composition de la première couche $x_{Cu_2O}$ (%)	durée d'oxydation (min)	Composition de la première couche $x_{Cu_2O}$ (%)	durée d'oxydation (min)	Composition de la première couche $x_{Cu_2O}$ (%)
0	0 (0)	0	0 (0)	0	0 (0)	0	0 (0)
2	36 (14)	1	56 (9)	1	31 (11)	2	45 (11)
5	53 (9)	4	64 (7)	4	53 (9)	4	53 (9)
8	53 (9)	7	64 (7)	7	56 (8)	7	59 (8)
11	59 (8)	10	69 (5)	9	59 (8)	10	64 (7)
15	62 (7)	13	70 (5)	12	62 (7)	13	64 (7)
37	69 (5)	16	70 (5)	15	62 (7)	16	64 (7)
60	72 (5)	39	74 (5)	18	64 (7)	19	69 (5)
120	81 (6)	60	74 (5)	31	66 (6)	122	74 (5)
180	83 (6)	158	81 (6)	91	72 (5)	185	74 (5)
236	85 (6)	224	83 (6)	124	72 (5)	252	74 (5)
294	93 (6)	280	81 (6)	188	74 (5)	298	76 (5)
358	94 (6)	340	83 (6)	252	74 (5)	374	76 (5)
436	95 (6)	422	85 (6)	335	77 (5)	419	76 (5)
480	99 (7)	466	85 (6)	381	77 (5)	525	77 (5)
538	100 (5)	523	87 (6)	457	79 (5)	582	77 (5)
		580	87 (6)	522	79 (5)	1514	79 (5)
		1431	87 (6)	566	79 (5)	2097	83 (6)
		1981	95 (6)	1520	85 (6)	4635	85 (6)
		2881	99 (7)	1959	87 (6)	8921	90 (6)
		4270	100 (5)	2970	93 (6)	14833	95 (6)
				5834	99 (7)	19149	95 (6)
						28987	100 (5)

**Tableau V-1 : Composition en  $Cu_2O$  de la surface des nano-objets avant formation de la monocouche complète d'oxyde pour coll. 1 ; coll. 3 ; coll. 4 ; coll. 5.**

		coll. 1 (0,1 eq. HDA)	coll. 3 (0,5 eq. HDA)	coll. 4 (1 eq. HDA)	coll. 5 (2 eq. HDA)
Vitesses d'évolution de l'absorption intégrée normalisée (400-900 nm) ( $min^{-1}$ )	$v_1$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	$v_2$	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	$-7,7 \cdot 10^{-5}$	$-2,8 \cdot 10^{-5}$	$-1,2 \cdot 10^{-5}$
	$v_3$	$-1,3 \cdot 10^{-5}$	$-9,8 \cdot 10^{-6}$	$-1,7 \cdot 10^{-6}$	$-5,3 \cdot 10^{-6}$
Vitesses d'évolution de la localisation du plasmon ( $nm \cdot min^{-1}$ )	$v_1'$	1,1	1,2	0,15	$5 \cdot 10^{-2}$
	$v_2'$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	$v_3'$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$

**Tableau V-2 : Evolution des vitesses des 3 régimes d'oxydation.**

Au cours de cette étude, nous avons utilisé les propriétés plasmoniques de nanocristaux de cuivre afin d'étudier leur oxydation en solution. Des observations





microscopiques ont mises en évidence la présence d'icosaèdres et de décaèdres de cuivre dont la morphologie se conserve au cours de l'oxydation. Un effet Kirkendall « à l'échelle nanométrique » a été mis en évidence en fin du processus d'oxydation. La comparaison entre les données expérimentales et les simulations obtenues par DDA a permis de quantifier la composition en oxyde des nano-objets tout au long de l'oxydation et de faire correspondre une localisation de la résonance plasmonique à 600 nm avec des nano-objets possédant une monocouche complète d'oxyde en surface. Ces nanocristaux de cuivre présentent une bonne résistance à l'oxydation, rendant ainsi possible l'exploitation de l'exaltation et l'affinement de la résonance plasmonique pendant plusieurs jours sous atmosphère non contrôlée. De plus, en augmentant, la quantité de l'agent stabilisant, il a été montré qu'il était possible de maintenir plus longtemps l'exaltation plasmonique. La méthode utilisée est généralisable pour toutes particules de cuivre quel que soit leurs tailles et leurs morphologies et permet, à partir de la longueur d'onde expérimentale de l'absorption plasmonique de déterminer la composition en oxyde des nano-objets.

Par la suite, nous allons nous intéresser à la synthèse et aux propriétés plasmoniques de nanocristaux d'argent, moins sensible à l'oxydation que le cuivre.

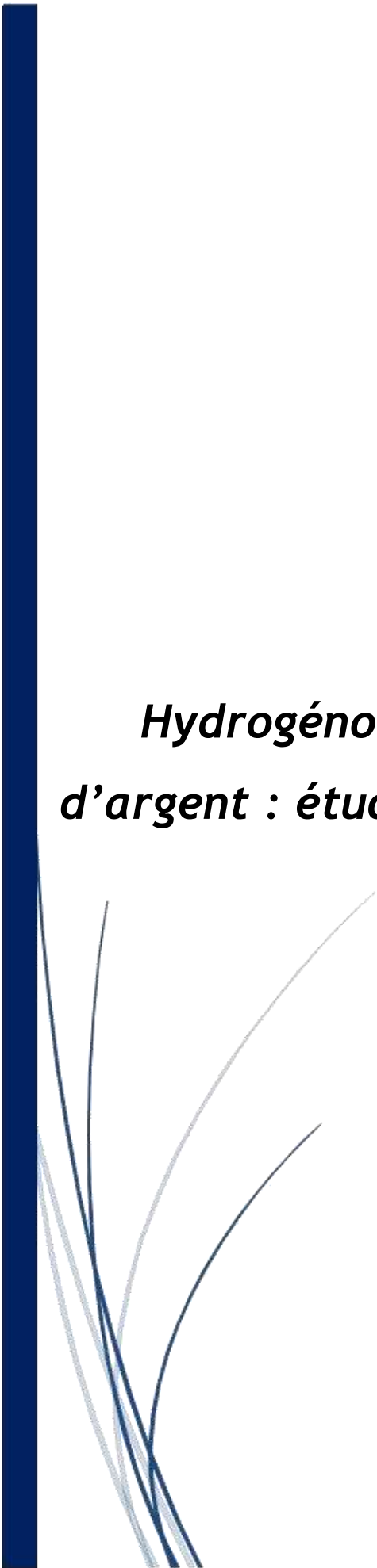


## Références bibliographiques

1. Barrière, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2279-2285.
2. Glaria, A.; Cure, J.; Piettre, K.; Coppel, Y.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1-11.
3. Zhang, Q.; Xie, J.; Yang, J.; Lee, J. Y., *ACS Nano* **2009**, *3*, 139-148.
4. Portemont, C., *Etude de l'anisotropie dans des agrégats de cobalt nanométriques* **2006**, Université Joseph Fourier, p 195.
5. Billaud, P., *propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles* **2006**, Université de Lyon I.
6. Bullen, C.; Mulvaney, P., *Langmuir* **2006**, *22*, 3007-3013.
7. Yang, P.; Portalès, H.; Pileni, M.-P., *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024507-1-024507-6.
8. Yang, W.-Y.; Kim, W.-G.; Rhee, S.-W., *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 967-971.
9. Zuo, Z.-J.; Li, J.; Han, P.-D.; Huang, W., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20332-20345.
10. Yang, J. C.; Kolasa, B.; Gibson, J. M., *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2841-2843.
11. Takehiro, N.; Yamada, M.; Tanaka, K.-I.; Stensgaard, I., *Surf. Sci.* **1999**, *441*, 199-205.
12. Wang, H.; Tam, F.; Grady, N. K.; Halas, N. J., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18218-18222.
13. Pena, O.; Pal, U.; Rodriguez-Fernandez, L.; Crespo-Sosa, A., *J. Opt. Soc. Am. B* **2008**, *25*, 1371-1379.
14. Ghodselahi, T.; Vesaghi, M. A., *Physica B* **2011**, *406*, 2678-2683.
15. Yang, W.-Y.; Kim, W.-G.; Rhee, S.-W., *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 967-971.
16. Zhang, H.; Shen, C.; Chen, S.; Xu, Z.; Liu, F.; Li, J.; Gao, H., *Nanotechnol.* **2005**, *16*, 267-272.
17. Borgohain, K.; Murase, N.; Mahamuni, S., *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1292-1297.
18. Yanase, A.; Komiyama, H., *Surf. Sci.* **1990**, *248*, 11-19.
19. Portemont, C., *Etude de l'anisotropie dans des agrégats de cobalt nanométriques* **2006**, Université Joseph Fourier, p 193.
20. Chen, C.-H.; Yamaguchi, T.; Sugawara, K.-I.; Koga, K., *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 20669-20672.
21. Yang, J. C.; Kolasa, B.; Gibson, J. M.; Yeadon, M., *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2841-2843.
22. Yin, Y.; Rioux, R. M.; Erdonmez, C. K.; Hughes, S.; Somorjai, G. A.; Alivisatos, A. P., *Science* **2004**, *304*, 711-714.
23. Railsback, J. G.; Johnston-Peck, A. C.; Wang, J.; Tracy, J. B., *ACS Nano* **2010**, *4*, 1913-1920.

## Chapitre VI

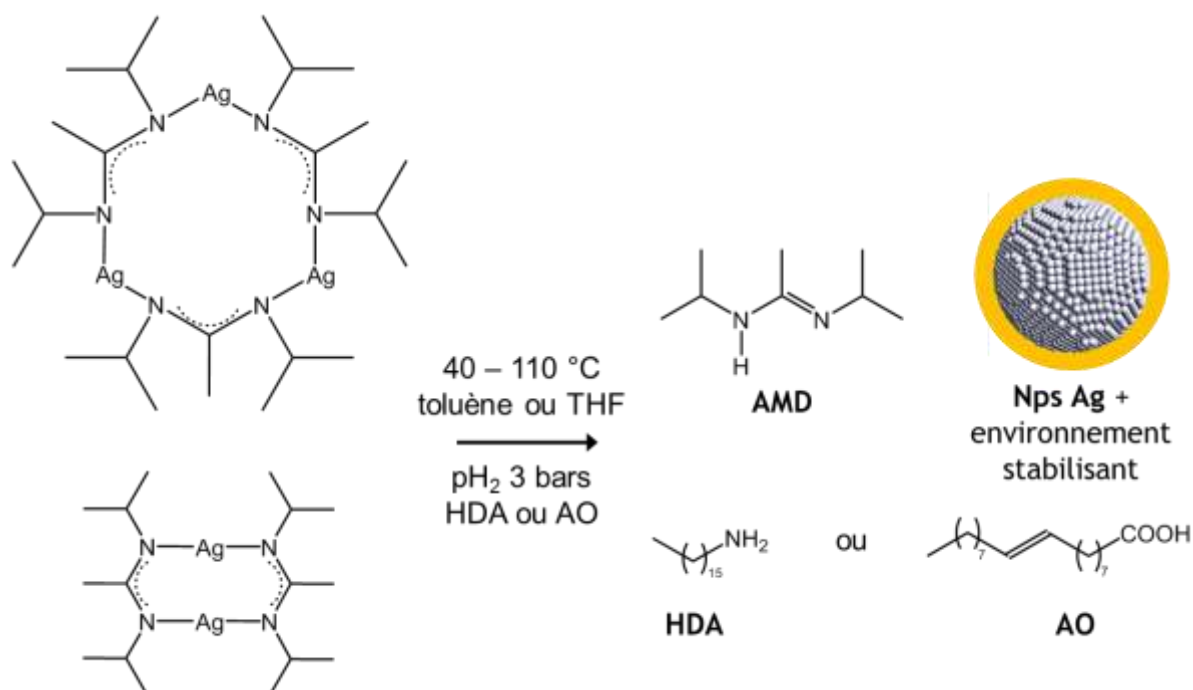
### *Hydrogénolyse de complexes amidinate d'argent : étude de la chimie de surface de nanocristaux d'argent*







La formation, par OMCLD, d'un film métallique conducteur de cuivre dans des vias à fort rapport d'aspect passe par une étape intermédiaire nanoparticulaire (chapitre III). Bien que l'élément cuivre ait été choisi, ce n'est pas le métal le plus conducteur d'un point de vue électrique ( $\rho = 59,6 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ). L'argent présente en effet une meilleure conductivité ( $\rho = 63 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ), et est moins sensible que le cuivre à l'oxydation. De plus, comme l'or et le cuivre, les nano-objets d'argent présentent une forte résonance plasmonique dans la gamme du visible. Pour toutes ces raisons, nous nous sommes donc naturellement intéressés à la synthèse de nanoparticules d'argent par la voie organométallique. Pour cela, un protocole de synthèse similaire à la synthèse de nano-objets de cuivre a été envisagé. Connaissant bien le comportement du précurseur CuAmd, aussi bien dans la formation de films métalliques que dans la création de nano-objets métalliques de cuivre stables en solution, le choix du précurseur d'argent s'est porté sur le complexe isostructural de celui du cuivre : AgAmd (figure I-2). Cependant, l'AgAmd dont la synthèse a été développée par Gordon *et al.*, se présente sous une forme dimère et trimère en proportion (3,6 :1).<sup>1</sup> Les deux formes du précurseur AgAmd ont été réduites par hydrogénolyse dans deux solvants différents : le toluène et le tétrahydrofurane (THF) à différentes températures (40°C - 110°C) en utilisant comme agent stabilisant : la HDA ou l'acide oléique (AO), introduits dans diverses proportions (Schéma VI-1).



**Schéma VI-1** : Synthèse de Nps Ag par hydrogénolyse d'AgAmd dans le toluène ou le THF en présence de HDA ou AO.



Dans ce chapitre, nous présenterons pour chacun des deux agents stabilisants utilisés, l'effet de la température et de la nature du solvant ou de la quantité de l'agent stabilisant sur la synthèse des nano-objets d'argent. Sur une des synthèses présentées, des analyses SERS et RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisées et ces dernières seront commentées dans le cadre d'une étude ayant trait au comportement des ligands en surface des nano-objets.

Echantillon	Nature du stabilisant	Quantité de stabilisant	T (°C)	Nature du solvant
coll. 1	HDA	2 eq.	40	toluène
coll. 2			60	
coll. 3			40	THF
coll. 4			60	
coll. 5	AO	1 eq.	60	THF
coll. 6				toluène
coll. 7		0,5 eq.		THF
coll. 8				toluène

*Tableau VI-1 : Récapitulatif des conditions de synthèses réalisées.*

## I- Synthèse de nanocristaux d'argent

### I.1- Stabilisation apportée par l'hexadécylamine

Sous pression de dihydrogène le CuAmd se décompose à partir d'une température de 80°C.<sup>2</sup> Par contre, l'AgAmd se décompose sous pression de dihydrogène à partir d'une température de 40°C. Il n'est pas étonnant que la température de décomposition soit abaissée puisque l'argent, appartenant à la 5<sup>ème</sup> période de la classification périodique, est plus polarisable que le cuivre. De plus, selon les règles établies par Pearson dans la théorie HSAB,<sup>3</sup> l'argent est un acide plus mou que le cuivre et le ligand amidinate présente plutôt un caractère de base dure, ce qui peut expliquer une meilleure stabilité du complexe CuAmd par rapport à AgAmd.<sup>4</sup> Par ailleurs, les distances Cu...Cu mesurées à partir de la structure du CuAmd obtenue par diffraction des rayons X sur monocristaux sont de 2,427 Å et 2,401 Å,<sup>1</sup> ces distances étant typiques d'une interaction cuprophile au sein d'un complexe métallique dinucléaire.<sup>5,6</sup> Il en est de même pour le complexe AgAmd, où les



mesures des distances Ag...Ag indiquent une interaction argentophile plus forte dans le cas de la forme dimère (2,645 Å) que de la forme trimère (2,860 Å, 2,898 Å, 3,200 Å). Il est possible que la présence de ces interactions métallobondules au sein des précurseurs métalliques soit un des moteurs de la formation des *nucléi* au cours de l'hydrogénolyse.

Ces caractéristiques physico-chimiques du précurseur métallique sont importantes à prendre en compte car la composition du complexe métallique n'est pas toujours chimiquement neutre pour la stabilisation des particules. Cela a récemment été démontré dans le cas de particules de cuivre et de platine.<sup>2,7</sup>

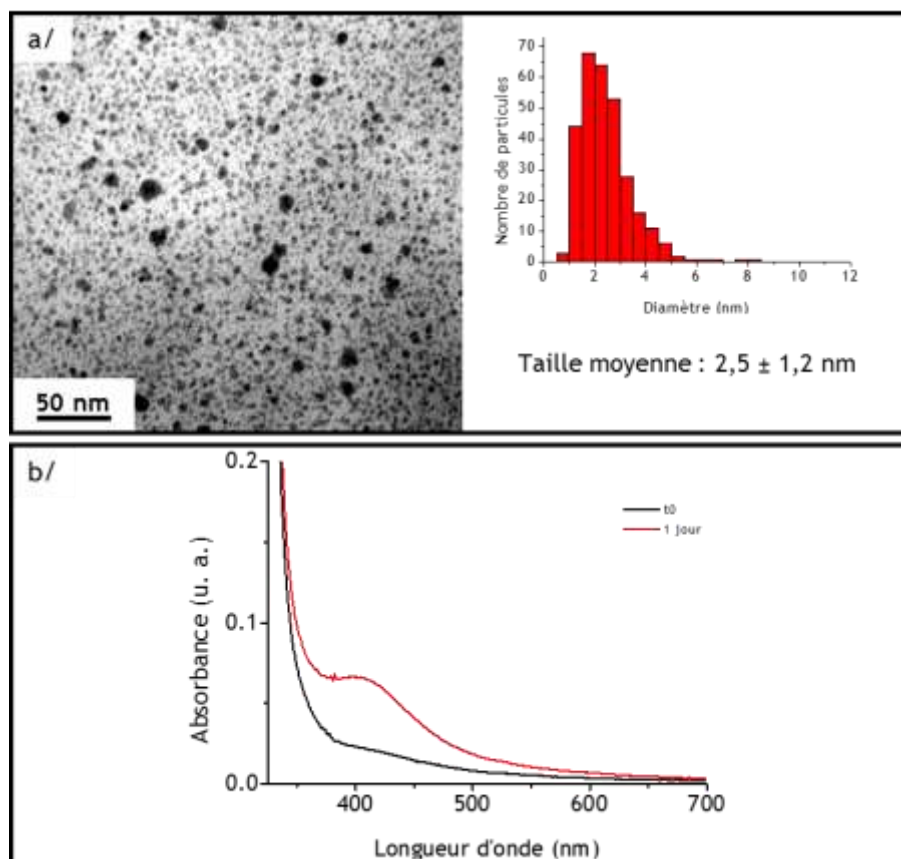
### I.1.a- Le double rôle de l'hexadécylamine

Lorsque le complexe AgAmd est mis en présence de 1 eq. de HDA en milieu organique (toluène), ce dernier évolue lentement vers la formation de nanocristaux métalliques d'argent à température ambiante. La seule espèce présente dans le milieu réactionnel susceptible de réduire le précurseur AgAmd est la HDA qui peut à la fois jouer le rôle d'agent stabilisant et d'agent réducteur.<sup>8</sup> Ce double rôle joué par la HDA a notamment été démontré dans le cadre de la synthèse de particules métalliques de fer Fe (0) à une température de 105-150 °C.<sup>9</sup> Dans notre cas, les nanoparticules d'argent obtenues à l'issue d'un jour de synthèse sont partiellement agglomérées et présentent une large dispersion de tailles avec une taille moyenne de  $2,5 \pm 1,2$  nm (figure VI-1 (a)). De plus, le mélange réactionnel initialement incolore se teinte légèrement en marron après une journée d'agitation. Une analyse UV-Visible révèle la présence d'une bande de résonance plasmonique dont le maximum d'absorption est localisé à 403 nm, laquelle est caractéristique des plasmons de surface de nanoparticules d'argent (figure VI-1 (b)).<sup>10</sup>

La réduction d'AgAmd par la HDA a été suivie par RMN <sup>1</sup>H dans le toluène-d<sup>8</sup> sur quinze jours. Au cours de cette étude, le spectre RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, 298 K, toluène-d<sup>8</sup>) du précurseur AgAmd, qui se présente sous deux formes : dimère et trimère, constitue notre spectre de référence (figure VI-2 (a)). Pour ses deux formes dimère et trimère, les signaux de ses différents groupements sont localisés respectivement à :  $\delta = 1,11$  ppm (doublet, 12H, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz) et  $\delta = 1,13$  ppm (doublet, 12H, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz) pour la forme dimère, et  $\delta = 1,22$  ppm (doublet, 18H, <sup>3</sup>J = 6,1 Hz) et  $\delta = 1,23$  ppm (doublet, 18H, <sup>3</sup>J = 6,1 Hz) pour la forme trimère pour les groupements CH<sub>3</sub> des groupements isopropyles <sup>i</sup>Pr ;  $\delta = 1,83$  ppm (singulet, 6H) pour la forme dimère, et  $\delta = 1,80$  ppm (singulet, 9H) pour la forme trimère pour les groupements CH<sub>3</sub> portés par les carbones quaternaires des fonctions amidine ;  $\delta =$



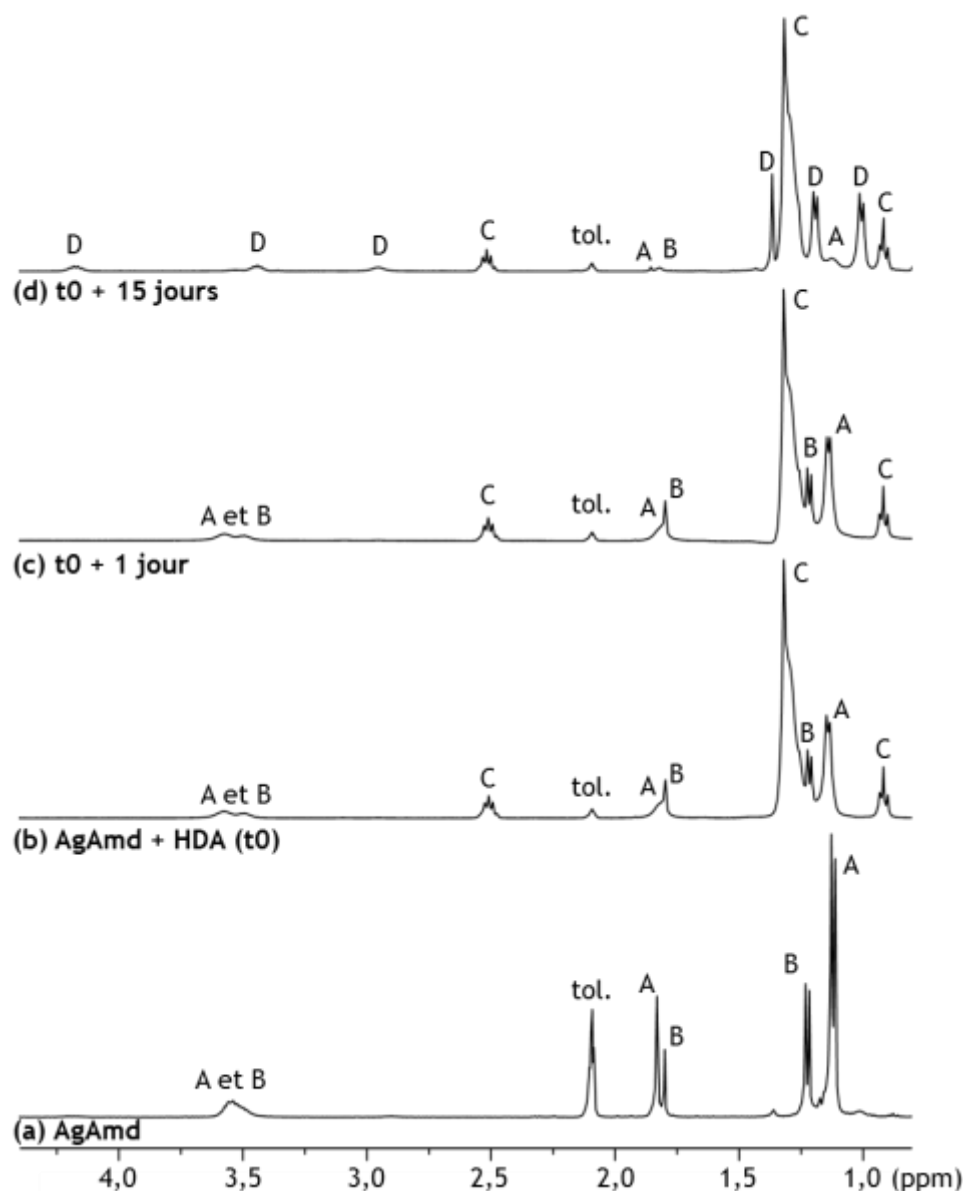
3,55 ppm (multiplet) correspondants aux groupements CH des groupements  $^i\text{Pr}$  des formes dimère et trimère. C'est en comparant les intégrations des signaux correspondants aux formes dimère et trimère que nous avons pu déterminer un rapport de 3,6 : 1 de la forme dimère par rapport à la forme trimère à l'issue de la synthèse du complexe AgAmd.



**Figure VI-1 :** (a) Observations en TEM de NPs Ag obtenues à température ambiante (1 jour de réaction) par la réduction de AgAmd par la HDA (1eq.) ; (b) Analyse UV-Visible de la solution colloïdale.

Après ajout (figure VI-2 (b)), le mélange AgAmd et HDA a été analysé en RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 298 K, toluène- $d^8$ ) où nous retrouvons les signaux des deux formes du précurseur ainsi que ceux de la HDA localisés à :  $\delta = 2,51$  ppm (multiplet) pour le groupement  $\text{CH}_2$  situé en position  $\alpha$  de la fonction amine ;  $\delta = 1,32$  ppm pour les groupements  $\text{CH}_2$  de la longue chaîne alkyle de la HDA ;  $\delta = 0,92$  ppm pour le groupement terminal  $\text{CH}_3$ . Un élargissement du signal situé à  $\delta = 1,83$  ppm correspondant au groupement méthyl porté par le carbone quaternaire de la forme dimère d'AgAmd est observé. Cet élargissement permet de mettre clairement en évidence une interaction entre la HDA et la forme dimère du complexe AgAmd.





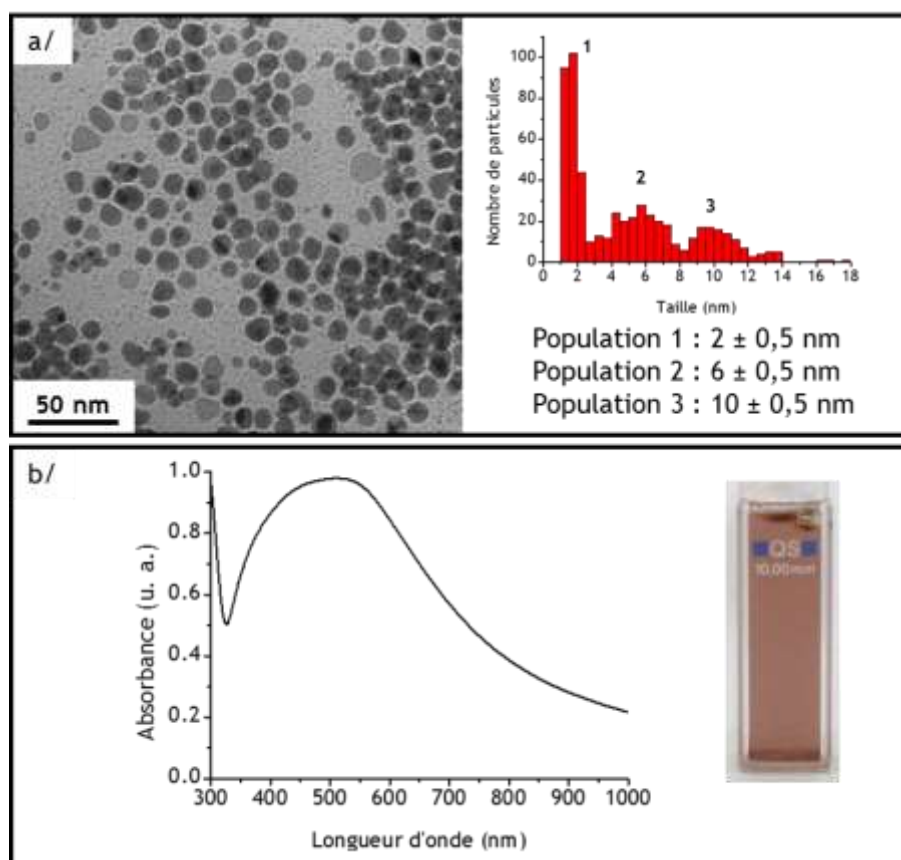
**Figure VI-2** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de : (a) AgAmd ; (b)  $t_0$  : AgAmd + 1 eq. HDA ; (c)  $t_0 + 1$  jour ; (d)  $t_0 + 15$  jours ; révélant la présence de : A (forme dimère d'AgAmd), B (forme trimère d'AgAmd), C (HDA), D (amidine libre).

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la solution colloïdale obtenue après un jour de réaction (figure VI-2 (c)) ne révèle pas d'évolution par rapport au spectre du mélange initial (figure VI-2 (b)), bien que des particules d'argent aient été mises en évidence à ce moment-là (figure VI-1). Enfin, une analyse RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 298 K, toluène- $d^8$ ) réalisée 15 jours après le mélange (figure VI-2 (d)) montre l'apparition des signaux caractéristiques de l'amidine libre issu de la décomposition d'AgAmd localisés à :  $\delta = 4,17$  ppm (multiplet, 1H) et  $\delta = 3,45$  ppm (multiplet, 1H) pour les groupements CH des groupements isopropyles  $^i\text{Pr}$  ;  $\delta = 2,96$  ppm (singulet large, 1H) pour le groupement NH ;  $\delta = 1,36$  ppm (singulet, 3H) pour le



groupement  $\text{CH}_3$  porté par le carbone quaternaire de l'amidine ;  $\delta = 1,20$  ppm (doublet,  $3\text{H}$ ,  $^3\text{J} = 6,0$  Hz) et  $\delta = 1,19$  ppm (doublet,  $3\text{H}$ ,  $^3\text{J} = 6,0$  Hz) ainsi que  $\delta = 1,01$  ppm (doublet,  $3\text{H}$ ,  $^3\text{J} = 6,1$  Hz) et  $\delta = 1,00$  ppm (doublet,  $3\text{H}$ ,  $^3\text{J} = 6,1$  Hz) pour les groupements  $\text{CH}_3$  des groupements isopropyles  $^1\text{Pr}$ . Après 15 jours de réaction, le précurseur AgAmd n'a pas été totalement décomposé par la HDA puisqu'un signal large localisé à  $\delta = 1,12$  ppm ainsi que des signaux localisés à  $\delta = 1,85$  ppm et  $\delta = 1,82$  ppm révèlent la persistance du précurseur dans le milieu réactionnel. En se basant sur les intégrations des signaux, nous pouvons évaluer qu'après 15 jours de synthèse, environ 85% d'AgAmd a réagi.

La réduction d'AgAmd par la HDA à température ambiante conduit à l'obtention de nano-objets métalliques d'argent mais la taille de ces derniers n'est pas contrôlée, et la décomposition du précurseur est très lente dans les conditions utilisées. A l'issue de 15 jours de réduction par l'amine, environ 85% du précurseur est réduit mais la solution n'est plus colloïdale et un précipité marron est observé en fond du réacteur témoignant d'une agrégation et précipitation de grosses particules.



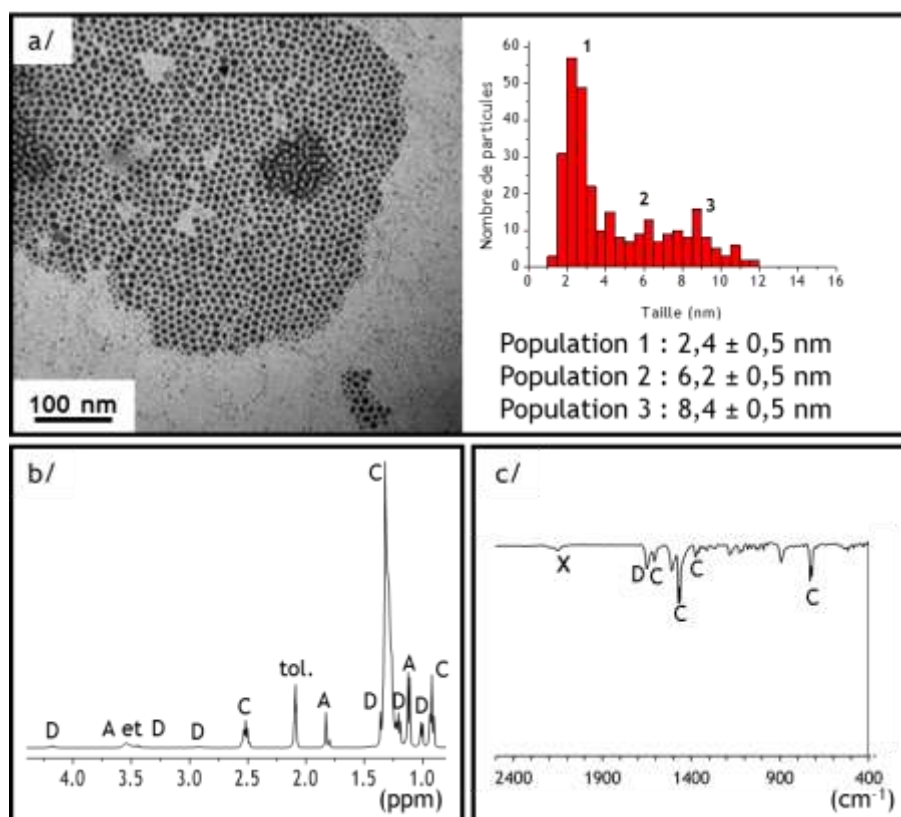
**Figure VI-3 :** (a) Observations en TEM de NPs Ag obtenues à  $40^\circ\text{C}$  (17h de réaction) par la réduction de AgAmd par la HDA (1eq.) ; (b) Analyse UV-Visible de la solution colloïdale.



Afin d'accélérer la réduction d'AgAmd par la HDA, la même synthèse a été réalisée non plus à température ambiante mais à 40 °C pendant 17h. Une solution colloïdale marron de nanoparticules métalliques d'argent est obtenue. Les observations microscopiques réalisées en TEM révèlent la présence de trois populations majeures de nano-objets (figure VI-3 (a)). Les tailles moyennes de ces trois populations sont de l'ordre de :  $2,0 \pm 0,5$  nm ;  $6,0 \pm 1,4$  nm ; et  $10 \pm 1,2$  nm. Sur le spectre d'absorption optique, nous pouvons constater la présence d'une bande de résonance plasmonique très large qui s'étale sur environ 300 nm (figure VI-3 (b)). Cet étalement est à corrélérer avec la présence de trois populations de particules qui ne vont pas contribuer de la même manière à la réponse optique.

Une élévation de la température du milieu réactionnel à 40 °C a permis d'accélérer la réduction de l'AgAmd par la HDA. Cependant, la réduction du précurseur demeure incomplète. Afin d'y remédier, la quantité de HDA a été augmentée (de 1 eq. à 2 eq.) de manière à accélérer la réduction et à apporter un gain de stabilisation supplémentaire.

La réduction d'AgAmd à 40 °C dans le toluène par 2 équivalents de HDA conduit elle aussi à l'obtention de trois populations de nanoparticules métalliques de tailles moyennes respectives  $2,4 \pm 0,5$  nm,  $6,2 \pm 0,5$  nm et  $8,4 \pm 0,5$  nm (figure VI-4 (a)). Comme précédemment, une analyse RMN  $^1\text{H}$  (400MHz, 298 K, toluène- $d^8$ ) de la solution colloïdale révèle la présence d'amidine libre, de HDA et de la forme dimère du précurseur AgAmd (figure VI-4 (b)). Malgré une augmentation de la quantité de HDA agissant comme réducteur, la consommation du précurseur après 17h de synthèse n'est pas totale. Une analyse infrarouge a également été réalisée à partir d'une pastille KBr sur laquelle a été déposée une goutte de la solution colloïdale (figure VI-4 (c)). Sur le spectre infrarouge, nous retrouvons les pics caractéristiques de la HDA :  $\nu = 1606$   $\text{cm}^{-1}$  (mode de déformation NH),  $\nu = 1472$  et  $1463$   $\text{cm}^{-1}$  (modes de balancement des groupements  $\text{CH}_2$ ),  $\nu = 1358$ , 730 et  $720$   $\text{cm}^{-1}$  (modes de rotation du squelette carboné) ; et de l'amidine :  $\nu = 1649$   $\text{cm}^{-1}$  (mode d'élongation de la liaison C=N).<sup>11,12</sup> De plus, un pic à  $\nu = 2153$   $\text{cm}^{-1}$  (cf X, figure VI-4 (c)) n'est observé que dans le cas où la réduction de l'AgAmd est effectuée par l'HDA seule. Dans les cas d'une réduction par hydrogénolyse que nous verrons plus tard, ce pic n'est pas observé. Il est possible que ce dernier soit la signature d'une espèce oxydée de la HDA telle que R-CH=NH ou R-CN. Cette espèce n'a malheureusement pas pu être clairement identifiée en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .



**Figure VI-4 :** (a) Observations en TEM de NPs Ag obtenues à 40°C (17h de réaction) par la réduction d'AgAmd par 2 eq. de HDA ; (b) Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la solution colloïdale ; (c) Analyse infrarouge d'un dépôt par goutte de la solution colloïdale sur une pastille KBr (A : AgAmd ; C : HDA ; D : amidine libre ; X : espèce inconnue).

En présence d'une quantité deux fois plus importante de HDA, la réduction des deux formes du précurseur n'est pas totale. Dans les cas ci-dessus où l'amine joue le rôle de réducteur, la taille des nanoparticules métalliques n'est pas contrôlée, bien qu'une amélioration soit apportée par l'élévation de la température favorisant l'étape de nucléation. Afin de remédier à ces effets, un réducteur plus fort, le dihydrogène a été utilisé. Au cours de la recherche des conditions de synthèse adéquates pour la formation de nanocristaux métalliques de tailles contrôlées par hydrogénolyse d'AgAmd, l'influence de la température et du solvant ont été étudiées.

### I.1.b- Effet de la température

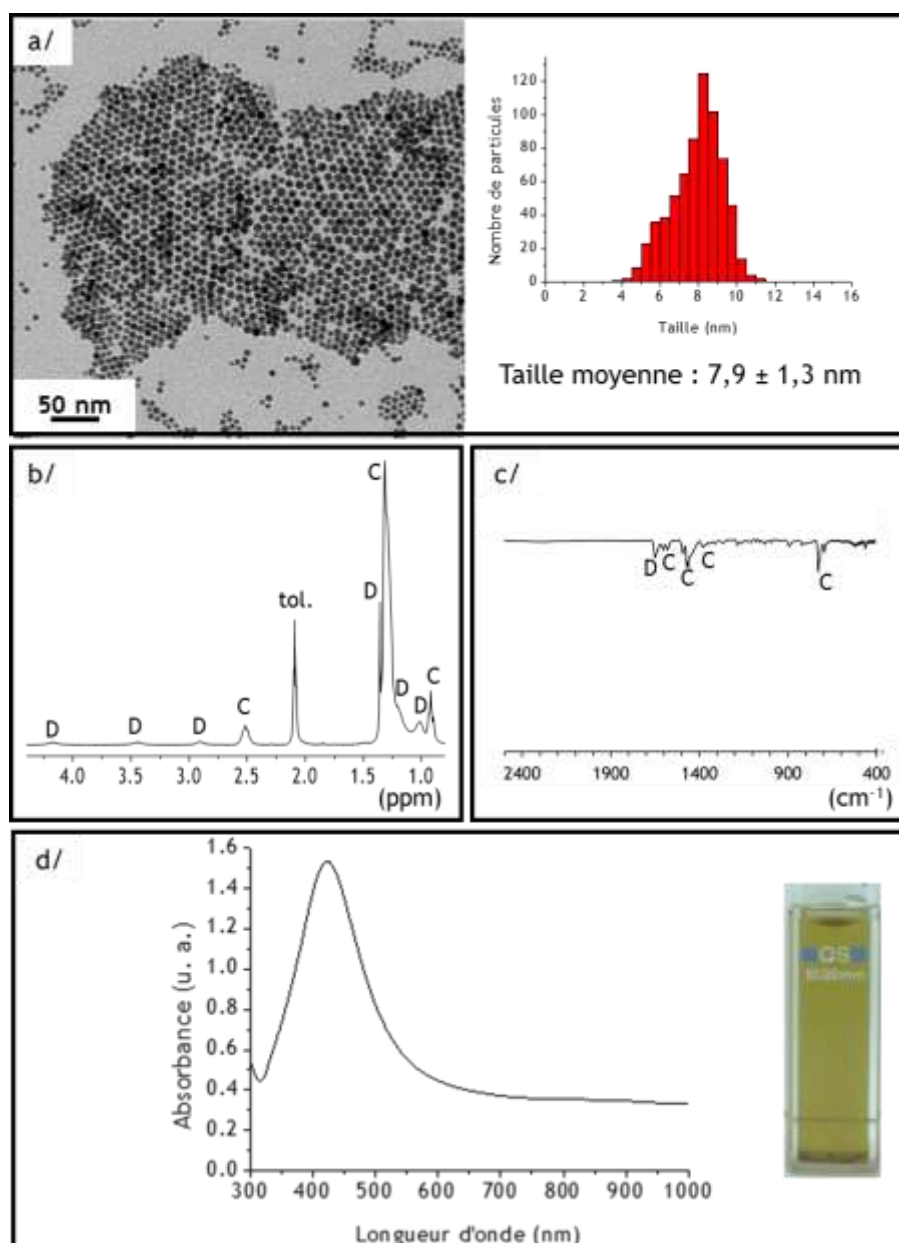
Une solution colloïdale coll. 1 jaune foncé de nanoparticules d'argent est obtenue en réitérant les conditions de synthèse précédentes (2 eq. HDA, 40°C, toluène, 17h de réaction) mais cette fois-ci le réacteur est pressurisé sous 3 bars de dihydrogène. Les



observations menées en TEM montrent la présence d'une seule population de nanocristaux d'argent dont la taille moyenne est de  $7,9 \pm 1,3$  nm (figure VI-5 (a)).

Bien que la distribution en taille de ces nanocristaux ne soit pas monodisperse, elle est toutefois moins étendue que dans les cas précédents. L'utilisation du dihydrogène comme agent réducteur permet de mieux contrôler la taille des nanocristaux. De plus, dans ces conditions, la réduction du précurseur est totale comme cela est indiqué par l'analyse RMN  $^1\text{H}$  réalisée sur **coll. 1** en fin de synthèse. Seule de l'amidine libre et de la HDA sont détectées (figure VI-5 (b)). La dispersion en taille étant mieux contrôlée que précédemment, cela se traduit par une bande d'absorption plasmonique dont la largeur à mi-hauteur est plus faible (156 nm) pour l'échantillon **coll. 1** (figure VI-5 (d)). Enfin, à l'issue de l'analyse infrarouge de **coll.1** (figure VI-5 (c)) déposée sur une pastille KBr, nous retrouvons les pics caractéristiques de la HDA ( $\nu = 1605, 1472, 1463, 1377, 728 \text{ cm}^{-1}$ ) et de l'amidine ( $\nu = 1649 \text{ cm}^{-1}$ ). Cependant, comme il l'a déjà été mentionné, lorsque la réduction du précurseur est effectuée en présence de dihydrogène, le pic localisé à  $\nu = 2153 \text{ cm}^{-1}$  (cf X, figure VI-4 (c)) et que nous avons attribué à une espèce oxydée de la HDA n'est plus observé. Le dihydrogène étant un réducteur plus fort que la HDA, l'espèce X n'est pas formée au cours de la synthèse.

En conservant les mêmes conditions de synthèse que **coll. 1** (2 eq. HDA, toluène,  $\text{pH}_2 = 3$  bars, 17h de réaction), hormis la température qui est augmentée à  $60^\circ\text{C}$ , une solution **coll. 2** marron est obtenue, ainsi qu'un précipité et une légère métallisation des parois du réacteur. Malgré l'aspect peu colloïdal de la solution obtenue, le surnageant est observé en TEM (figure VI-6 (a)). Des nano-objets de taille moyenne  $8,0 \pm 4,0$  nm sont mis en évidence ainsi que de très gros objets présentant des tailles de l'ordre de  $40 \pm 10$  nm. Ces particules sont polymorphes et la dispersion en taille est très étendue. L'analyse UV-Visible (figure VI-6 (b)) réalisée sur cette solution **coll. 2** montre la présence d'une bande de résonance plasmonique très élargie vers les grandes longueurs d'onde comme ce que nous avons obtenus dans le cadre des particules de cuivre agrégées (cf. chapitre III). La présence de ces gros objets explique la diffusion observée en spectroscopie UV-Visible.



**Figure VI-5 :** (a) Observations en Tem et analyse ; (b) RMN  $^1\text{H}$  ; (c) Infrarouge ; (d) UV-Visible de coll. 1.

Compte tenu de ces observations, il semblerait qu'une température de  $60^\circ\text{C}$  soit trop élevée pour aboutir à la synthèse de nanoparticules d'argent de taille contrôlée lorsque le solvant utilisé est le toluène. Le THF a également été utilisé comme solvant de synthèse et contrairement au toluène (non coordinant), il s'agit d'un solvant faiblement coordinant qui peut participer à la stabilisation des nanoparticules via les doublets non liants portés par l'atome d'oxygène.

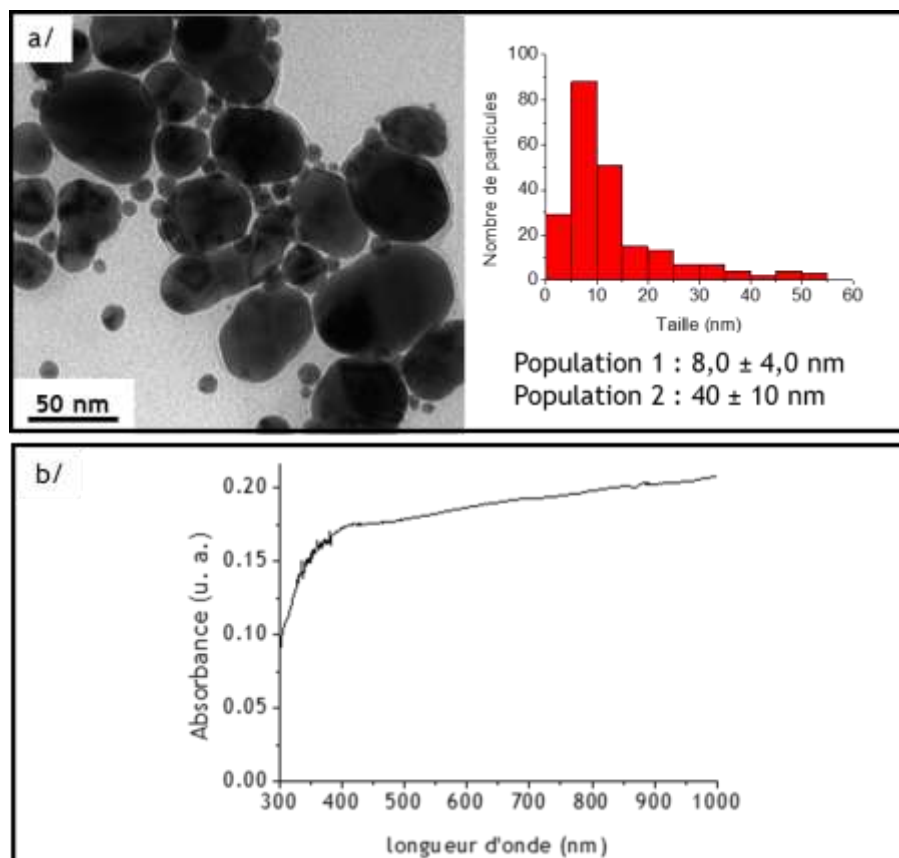


Figure VI-6 : (a) Observations en TEM et (b) analyse UV-Visible de la solution coll. 2.

### I.1.c- Effet du solvant

Le même mode opératoire que coll. 1 est réalisé, non plus dans le toluène mais dans le THF (conditions : 2 eq. HDA, 40°C,  $p_{H_2} = 3$  bars, THF, 17h de réaction), et permet d'obtenir une solution colloïdale jaune-orangée coll. 3 de nanocristaux d'argent. Les observations réalisées en TEM révèlent la présence de particules sphériques de taille moyenne :  $9 \pm 2$  nm (figure VI-7) dont certaines d'entre-elles coalescent deux à deux. Une analyse UV-Visible, non représentée ici, se caractérise par la présence d'une bande de résonance plasmonique centrée à 406 nm et dont la largeur à mi-hauteur est de 170 nm.

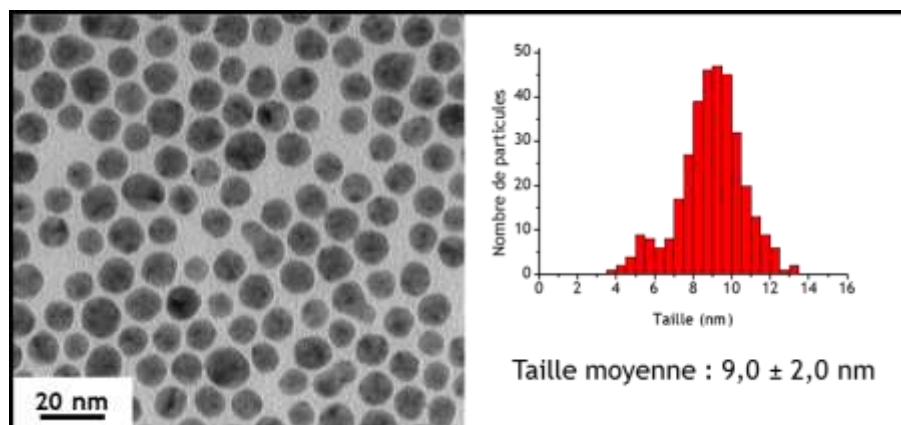


Figure VI-7 : Observations en TEM de la solution coll.3.

Par contre, lorsque cette réaction est réalisée à 60°C dans le THF (conditions : 2eq. HDA, 60°C,  $p_{H_2}$  = 3 bars, THF, 17h de réaction), une solution jaune-orangée coll. 4 est également obtenue. Comme en attestent les observations effectuées en TEM, cette dernière est constituée de nano-objets isotropes de taille moyenne  $6,0 \pm 1,0$  nm. Cependant, quelques particules coalescent avec une particule voisine (figure VI-8 (a)).

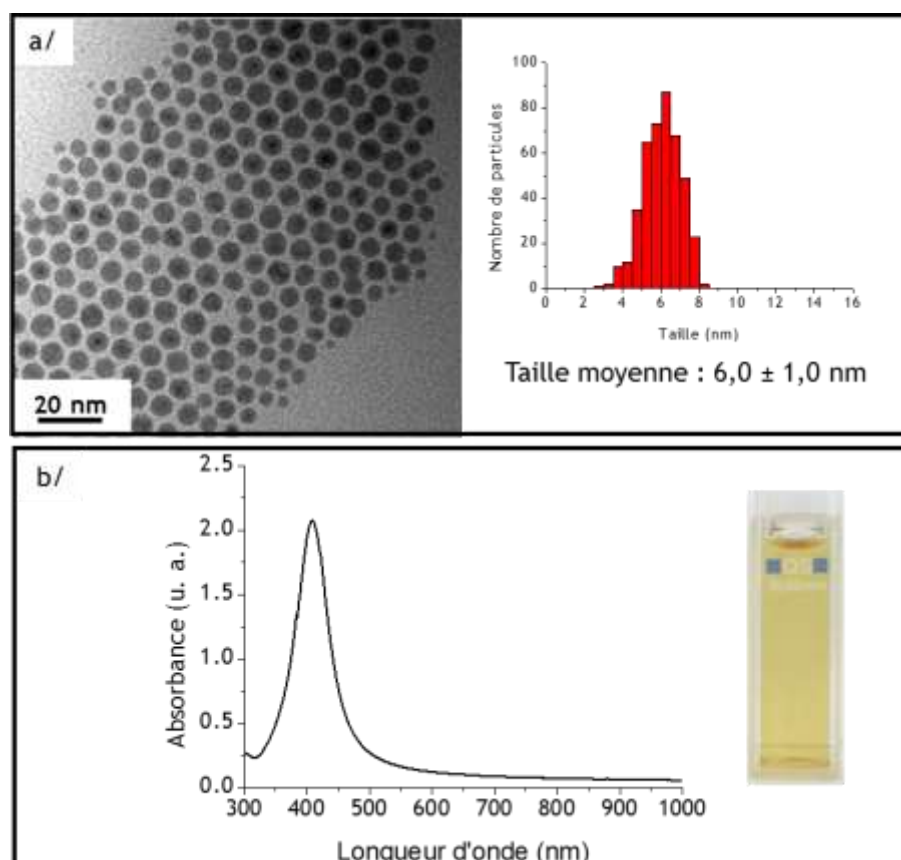


Figure VI-8 : (a) Observations en TEM et (b) analyse UV-Visible de la solution coll. 4.





De plus, une très fine bande d'absorption de résonance plasmonique (largeur à mi-hauteur de 65 nm) dont le maximum est localisé à  $\lambda = 409$  nm, est mise en évidence au cours d'une analyse UV-Visible (figure VI-8 (b)). Il y a une corrélation directe entre la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption plasmonique et la distribution en taille des nano-objets présents en solution : plus les objets sont de faible dispersion en taille, plus la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance plasmonique est petite (tableau VI-2).

Echantillon	T (°C)	Nature du solvant	Nombre de populations	Taille moyenne (nm)	Longueur d'onde du maximum d'absorption (nm)	Largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption (nm)
coll. 1	40	toluène	1	$7,9 \pm 1,3$	421	156
coll.2	60	toluène	2	$8,0 \pm 4,0$ $40 \pm 10$	-	-
coll. 3	40	THF	1	$9,0 \pm 2,0$	406	170
coll. 4	60	THF	1	$6,0 \pm 1,0$	409	65

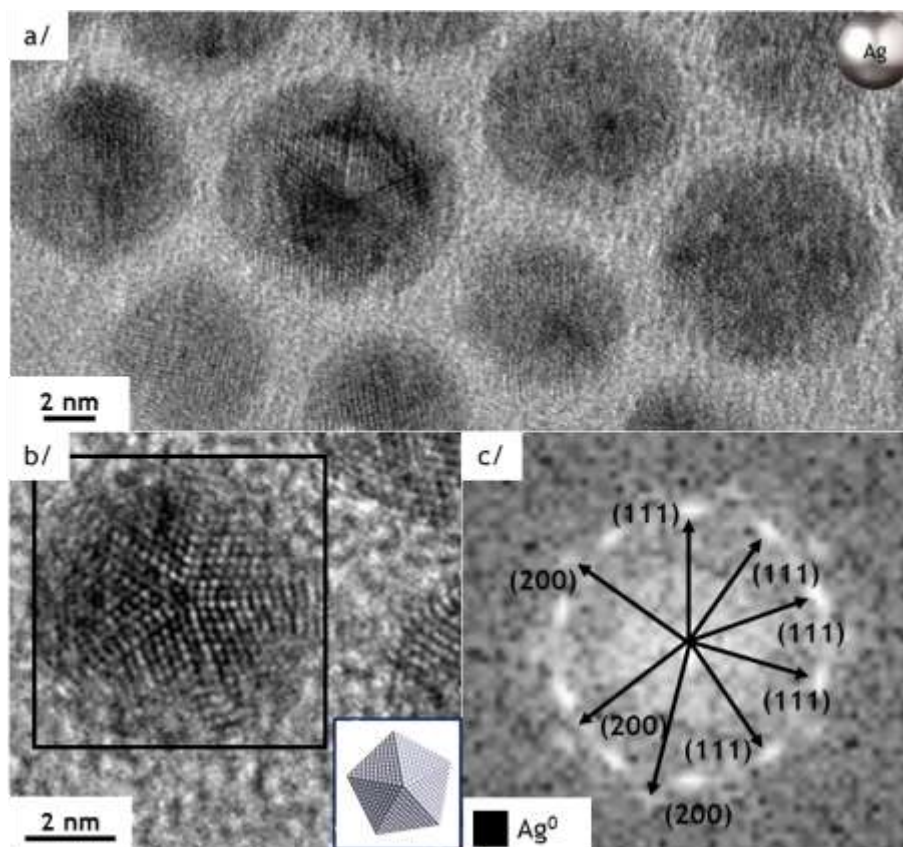
**Tableau VI-2 : Principales caractéristiques des solutions coll.1, coll.2, coll.3 et coll.4.**

Respectivement, la seule différence entre les solutions colloïdales coll. 1, coll.2 (toluène) et coll. 3, coll. 4 (THF) est la nature du solvant de synthèse (tableau VI-2). Pour les synthèses coll. 3 et coll. 4 réalisées dans le THF, une élévation de la température de 40°C à 60°C conduit à l'obtention de plus petites nanoparticules. C'est l'effet inverse qui est observé pour coll. 1 et coll. 2, lorsque le milieu organique est constitué d'un solvant non-coordinant (toluène). La comparaison des nano-objets obtenus dans le cas des solutions coll. 2 et coll. 4 met en évidence la participation du THF dans la dynamique de stabilisation des objets en solution, bien que celui-ci soit faiblement coordinant. Ce dernier a permis l'obtention de nanocristaux d'argent présentant une morphologie isotrope (figure VI-7 et VI-8 (a)) que la température de synthèse soit de 40 ou de 60°C. Cependant, la labilité du THF à la surface des nano-objets peut expliquer l'observation en TEM de systèmes dimères, constitués de deux particules coalescées. Parmi les 4 conditions de synthèses étudiées (tableau VI-2), c'est la solution coll. 4 obtenue à 60°C dans le THF qui présente la plus fine signature plasmonique (plus faible valeur de la largeur à mi-hauteur) et la meilleure distribution de tailles autour de la valeur moyenne.

L'observation en microscopie HRTEM de la solution coll. 4 (figure VI-9) montre, comme dans le cas du cuivre (chapitre V), que les nanocristaux d'argent sont facettés et présentent des axes de symétrie d'ordre 5. La transformée de Fourier réalisée à partir du cliché VI-9 (b) met en évidence la présence de plans (111) et (200) de la structure cfc de



l'argent. Une troncature du sommet ainsi que des défauts au niveau des arrêtes peuvent expliquer la présence de tâches de diffraction correspondant à des plans 200 sur la transformée de Fourier (figure VI-9 (c)).



**Figure VI-9 :** (a) et (b) Observations en HRTEM de coll. 4 ; (c) Transformée de Fourier de l'agrandissement en (b).

En jouant sur les paramètres température et nature du solvant, nous avons pu déterminer des conditions de synthèse pour obtenir des nanocristaux d'argent de faible dispersion en taille par hydrogénéolyse des formes dimère et trimère du précurseur AgAmd en présence de 2 équivalents de HDA. Toutefois, le milieu colloïdal se retrouve chargé en amine du fait de l'introduction d'une grande quantité de HDA au cours de la synthèse. Souhaitant minimiser au mieux la quantité d'espèces organiques en surface des nanocristaux, nous avons envisagé d'utiliser un autre agent stabilisant : l'acide oléique.



## I.2- Stabilisation apportée par l'acide oléique

### I.2.a- Effet du solvant

Par analogie avec le mode opératoire utilisé pour **coll.4**, la réduction d'AgAmd par hydrogénolyse ( $\text{pH}_2 = 3$  bars,  $t = 17\text{h}$ ) à  $60^\circ\text{C}$  dans le THF, en présence de 1 eq. d'AO conduit à l'obtention d'une solution colloïdale **coll. 5** jaune intense. Les observations en TEM des nano-objets formés dans ces conditions montrent que nous sommes en présence de deux populations de particules (figure VI-10 (a)). De nombreuses petites particules de taille moyenne  $2,1 \pm 1,3$  nm sont majoritairement présentes ainsi que des nano-objets isotropes de taille moyenne  $5,0 \pm 1,0$  nm.

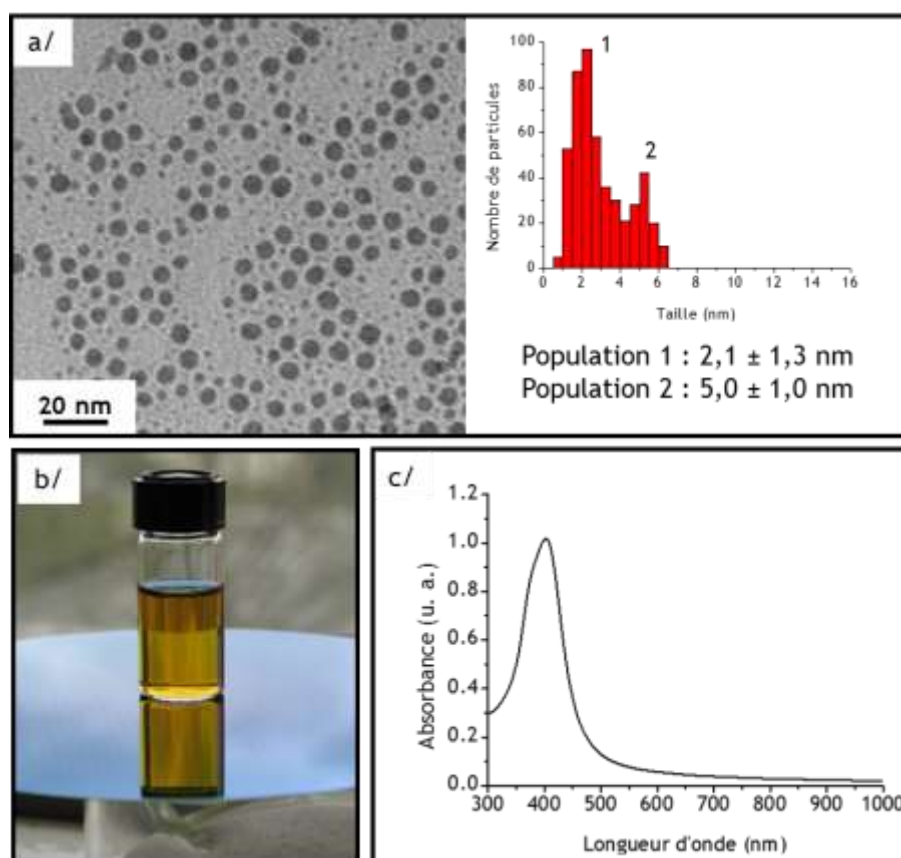


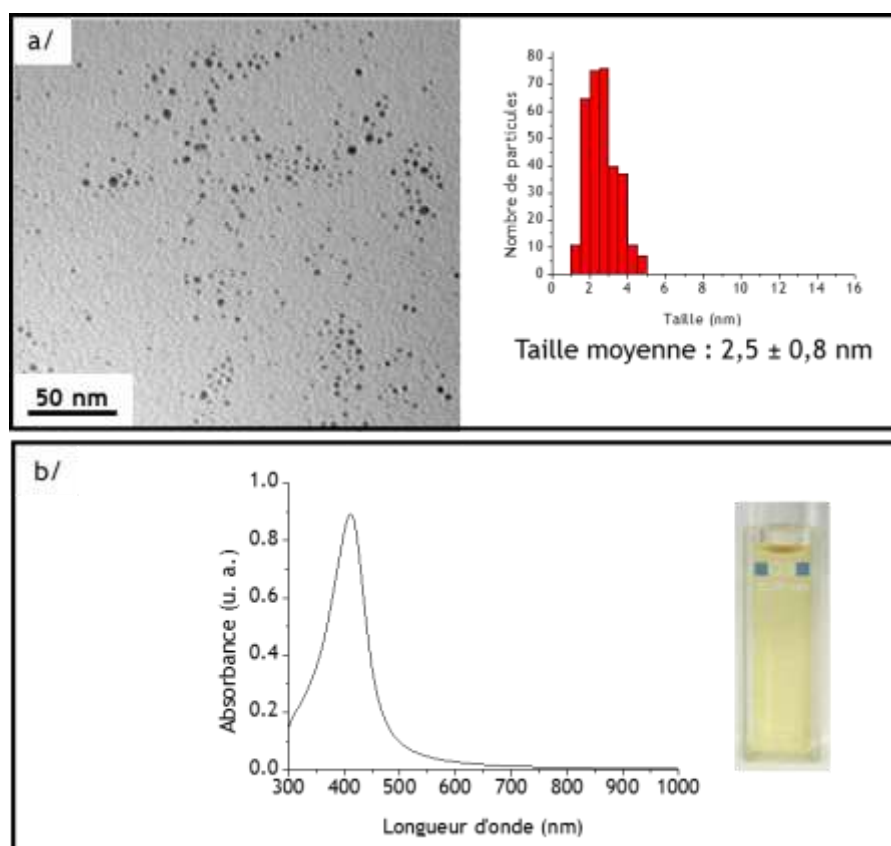
Figure VI-10 : (a) Observations en TEM ; (b) photographie de la solution diluée ; (c) Analyse UV-Visible de **coll. 5**.

A partir de la solution **coll. 5** obtenue, des dilutions sont réalisées et un flacon est rempli avec une solution de THF contenant en moyenne  $150\ \mu\text{g}$  du système : « NPs Ag + stabilisant » (figure VI-10 (b)). Malgré la faible quantité de nano-objets présents, visuellement la solution diluée présente une coloration jaune intense. Cette solution est



transférée dans une cuve en quartz et une analyse UV-Visible est réalisée. Le spectre d'absorption optique montre une bande de résonance plasmonique localisée à 402 nm et dont la largeur à mi-hauteur est de 90 nm (figure VI-10 (c)).

Par comparaison des solutions **coll. 4** (2 eq. HDA) et **coll. 5** (1 eq. AO), nous pouvons constater que dans les mêmes conditions de température et de nature du solvant, une quantité deux fois plus faible de l'agent stabilisant permet d'assurer la stabilisation des nano-objets d'argent. Cependant, deux populations de particules sont obtenues dans le cas d'une stabilisation par l'AO. De plus, une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption de **coll. 5** par rapport à **coll. 4** (cf tableau VI-3) est sûrement due à la présence des deux populations d'objets qui doivent contribuer différemment à la réponse plasmonique de la solution colloïdale **coll. 5**.



**Figure VI-11** : (a) Observations en TEM ; (b) Analyse UV-Visible de **coll. 6**.

Ces mêmes conditions de synthèse (1 eq. AO, 60°C,  $pH_2 = 3$  bars,  $t = 17$ h) ont été réitérées mais en remplaçant le THF par un solvant non-coordinant : le toluène, et une solution colloïdale **coll. 6** jaune intense est obtenue. Au cours des observations menées en TEM, une seule population de nano-objets isotropes de taille moyenne :  $2,5 \pm 0,8$  nm est



mise en évidence (figure VI-11 (a)). De plus, dans les mêmes conditions de dilution que **coll. 5**, une bande de résonance plasmonique localisée à 412 nm et de largeur à mi-hauteur de 80 nm est observée sur le spectre d'absorption optique pour **coll. 6** (figure VI-11 (b)). Par rapport au cas précédent dans le THF, ici, une plus faible largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption est à relier avec le fait que nous ne soyons plus qu'en présence d'une seule population de nano-objets dont sa seule contribution participe à la réponse plasmonique.

Par comparaison des solutions **coll. 2** (2eq. HDA) et **coll. 6** (1 eq. AO), nous mettons une fois de plus en évidence, dans les mêmes conditions de température et de nature du solvant, un plus fort pouvoir stabilisant de l'OA par rapport à la HDA. Pour **coll.6**, obtenue dans les mêmes conditions que **coll.5**, hormis la nature du solvant, une seule population de nano-objets est présente. Il est donc probable qu'un solvant coordonnant comme le THF joue un rôle au cours de l'étape de croissance et conduise à la formation d'une seconde population de particules de taille moyenne 2 fois plus importante. Une fois de plus, au cours de la recherche de conditions adéquates à la synthèse de nanocristaux d'argent par hydrogénolyse, le rôle actif de la nature du solvant au cours de l'étape de croissance a été constaté.

### I.2.b- Effet de la quantité de l'agent stabilisant

Les synthèses **coll. 5** et **coll. 6** ont été reproduites en divisant par deux la quantité de l'agent stabilisant. D'une part, une solution colloïdale jaune **coll. 7** est obtenue dans les conditions suivantes : 0,5 eq. d'AO, T= 60°C, THF,  $p_{H_2} = 3$  bars, t = 17 h de réaction. Les observations en TEM révèle la présence d'une seule population de nano-objets isotropes de taille moyenne :  $3,0 \pm 1,3$  nm (figure VI-12(a)). Par comparaison de **coll. 5** (1eq. AO) et **coll. 7** (0,5 eq. AO), il est constaté que la réduction du ratio entre la quantité de l'agent stabilisant et des atomes métalliques influe sur la taille moyenne et la distribution de tailles des objets obtenus. Nous retrouvons ici la même influence que ce que nous avons obtenus dans le cas du cuivre où une diminution de la quantité de ligand s'accompagne d'une augmentation de la taille moyenne (chapitre V). La solution colloïdale **coll. 7** est analysée en spectroscopie UV-Visible et une bande d'absorption plasmonique localisée à 410 nm et de largeur à mi-hauteur de 89 nm est observée (figure VI-12 (b)). Cette largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le cas de **coll. 5** (cf tableau VI-3), bien que nous soyons en présence



d'une seule population de nano-objets. Ici, pour coll. 7, c'est la distribution de tailles étendue autour de la taille moyenne qui peut expliquer une valeur comparable de la largeur à mi-hauteur entre coll.5 (2 populations de nanoparticules) et coll. 7 (1 population de nanoparticules).

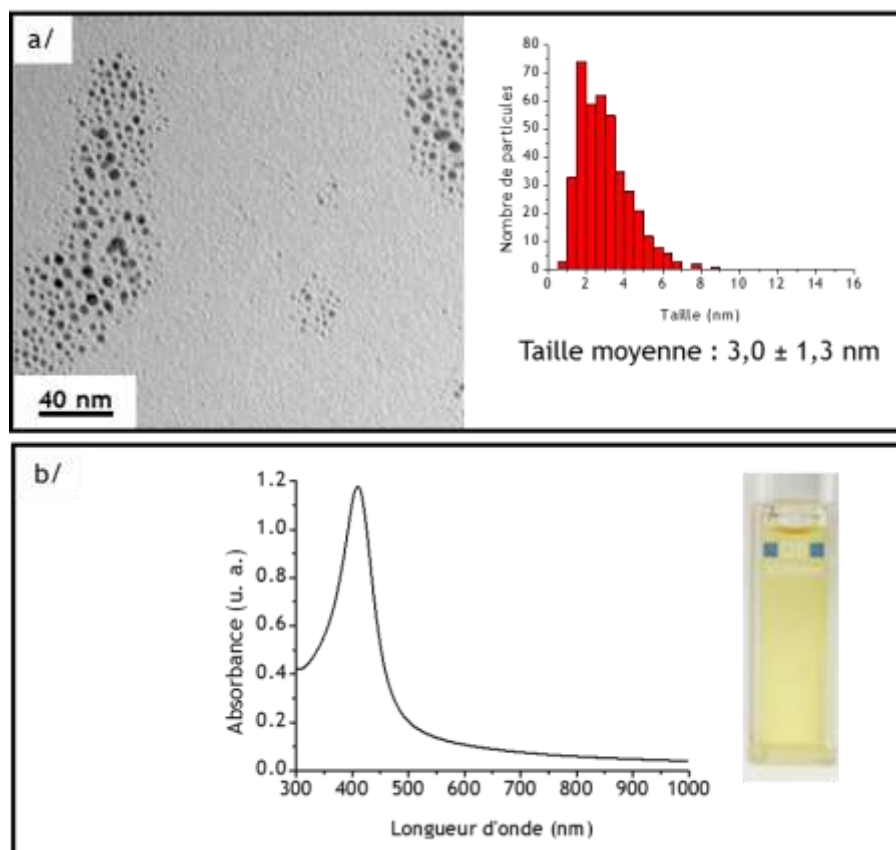


Figure VI-12 : (a) Observations en TEM ; (b) Analyse UV-Visible de coll. 7.

Echantillon	T (°C)	Quantité d'AO	Nature du solvant	Nombre de populations	Taille moyenne (nm)	Longueur d'onde du maximum d'absorption (nm)	Largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption (nm)
coll. 5	60	1 eq.	THF	2	2,1 ± 1,3 5,0 ± 1,0	402	90
coll.6	60	1eq.	toluène	1	2,5 ± 0,8	412	80
coll. 7	60	0,5 eq.	THF	1	3,0 ± 1,3	410	89
coll. 8	60	0,5 eq.	toluène	1	4,5 ± 0,9	413	73

Tableau VI-3 : Principales caractéristiques des solutions coll.5, coll.6, coll.7, et coll.8.



D'autre part, par analogie avec **coll. 6**, la solution **coll. 8** est obtenue dans les conditions suivantes : 0,5 eq. d'AO,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , toluène,  $p_{\text{H}_2} = 3$  bars,  $t = 17\text{h}$  de réaction. Les observations effectuées en TEM révèlent la présence de nano-objets de taille moyenne :  $4,5 \pm 0,9$  nm (figure VI-13 (a)). La bande de résonance plasmonique, mise en évidence par analyse UV-Visible de **coll. 8** est localisée à 413 nm et sa largeur à mi-hauteur est de 73 nm (figure VI-13 (b)). A partir de seulement 0,5 eq. d'AO, il est possible d'obtenir des nano-objets bien dispersés en taille à  $60^{\circ}\text{C}$  dans le toluène, contrairement au cas où la HDA est utilisée comme agent stabilisant (**coll. 2**). Cet exemple illustre bien que dans notre cas, l'AO est un meilleur agent stabilisant que la HDA.

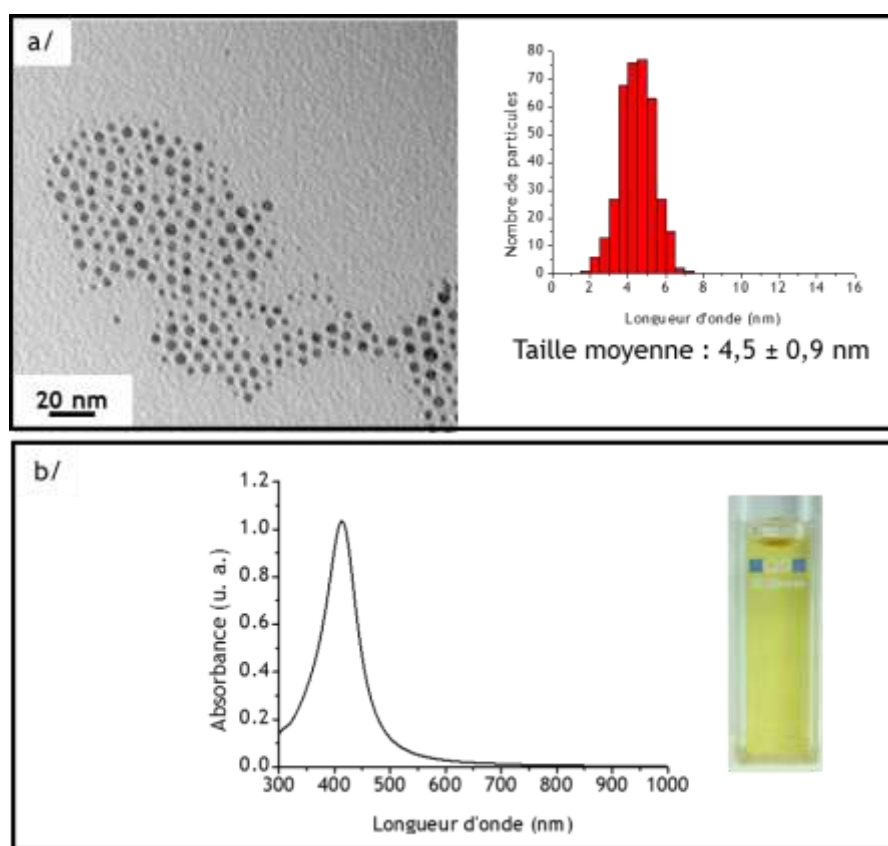


Figure VI-13 : (a) Observations en TEM ; (b) Analyse UV-Visible de **coll. 8**.

Les solutions **coll. 7** et **coll. 8** contiennent respectivement des nano-objets de taille moyenne plus importante que les solutions **coll. 5** et **coll. 6** quel que soit la nature coordinante (ou non) du solvant utilisé lors de la synthèse (tableau VI-3). Une réduction du ratio de l'agent stabilisant conduit à une augmentation de la taille des nano-objets. Par ailleurs, plus la répartition de taille des nano-objets est proche de la taille moyenne et plus la largeur à mi-hauteur de la réponse plasmonique est petite. La présence d'une



seconde population de nano-objets participe elle-aussi à une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance plasmonique (cf tableau VI-3).

Au cours des différentes synthèses de **coll. 1** à **coll. 8**, le rôle de la température, de la quantité de stabilisant, de la nature du solvant de synthèse et de l'agent stabilisant a été étudiée. Ces paramètres sont des paramètres clés à prendre en compte lors de la création de nano-objets par hydrogénolyse d'un complexe métallique. Il a été montré que pour avoir une réponse plasmonique de moindre largeur à mi-hauteur, il est important de créer des objets les plus monodisperse possible. De plus, le changement de la nature de l'agent stabilisant a permis de diminuer la quantité de molécules organiques nécessaires à l'obtention de la solution colloïdale d'Ag. Lors de l'hydrogénolyse d'AgAmd, l'acide oléique participe mieux à la stabilisation des nano-objets que la HDA qui doit être introduite en grande quantité afin que ces derniers soient formés. C'est la solution colloïdale **coll. 8** qui présente les nano-objets les mieux contrôlés en taille avec une faible quantité de stabilisant. L'utilisation d'un solvant participant à la stabilisation (THF) a toutefois permis de stabiliser des nanocristaux d'argent en présence de 2 eq. de HDA. Ces derniers présentent une distribution de taille faible autour de la valeur moyenne ( $6,0 \pm 1,0$  nm) (**coll. 4**) et leur signature en spectroscopie UV-Visible est très étroite (tableau VI-2).

Contrairement à l'utilisation d'AO, il est curieux que la HDA stabilise moins bien les nanoparticules. Afin de mieux appréhender le rôle des ligands dans la stabilisation de ces nanocristaux d'argent, des analyses RMN  $^1\text{H}$  et SERS ont été effectuées sur la solution **coll.4** pour étudier la coordination et les échanges dynamiques des ligands qui se déroulent à la surface des nano-objets.

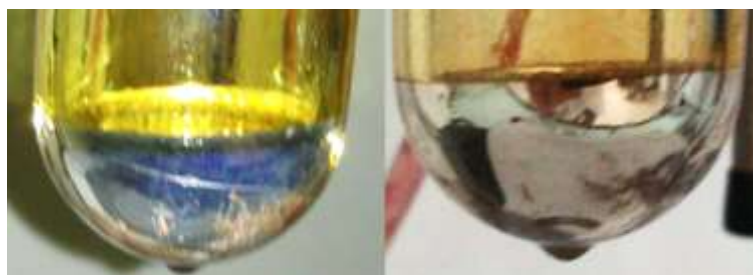
## **II- Utilisation de la RMN et du SERS comme outils de compréhension de la chimie de surface**

La synthèse de nano-objets par hydrogénolyse à partir du précurseur AgAmd s'accompagne de la libération d'une molécule organique : l'amidine. Dans le cas de l'argent et contrairement au cas du cuivre, l'hydrogénolyse du précurseur en présence de HDA ne s'accompagne pas d'une rupture du ligand amidine en deux espèces amines.<sup>11</sup> L'amidine libérée peut également participer à la stabilisation des nano-objets comme nous l'avons vu dans le mécanisme de formation d'un film de cuivre par OMCLD, bien qu'elle ne présente qu'un faible effet stabilisant. En effet, l'hydrogénolyse d'AgAmd en l'absence de





stabilisant conduit à la formation d'un film métallique (figure VI-14) et une solution jaune caractéristique de la présence de nanoparticules d'argent est observée. Ce résultat suggère que le mécanisme de formation du film d'argent est similaire à celui que nous avons décrit dans le cas du cuivre. Cette observation laisse supposer que l'amidine joue potentiellement un rôle dans la stabilisation des nano-objets d'argent, y compris en présence d'un agent stabilisant d'une autre nature.



*Figure VI-14 : Photographie du réacteur après hydrogénolyse d'AgAmd.*

Parmi les synthèses de nanoparticules d'argent décrites précédemment, nous avons choisi la solution coll. 4 afin d'étudier le rôle de l'amidine et de la HDA dans la stabilisation des nanocristaux. La surface des nano-objets joue un rôle majeur pour leurs applications et il est important de mettre en œuvre des méthodes d'analyse pour décrire avec le plus de précision possible, la nature des espèces organiques en interaction avec la surface. Dans le cas de particules à propriétés plasmoniques, et plus particulièrement pour l'argent, le SERS est une technique permettant de révéler la présence d'une faible quantité de molécules organiques adsorbées sur les nanoparticules. D'autre part, la spectroscopie RMN peut également apporter des informations précieuses sur le comportement des espèces organiques en solution. Ce sont ces deux techniques que nous avons choisi de combiner pour étudier les espèces organiques au voisinage des nanoparticules d'argent.

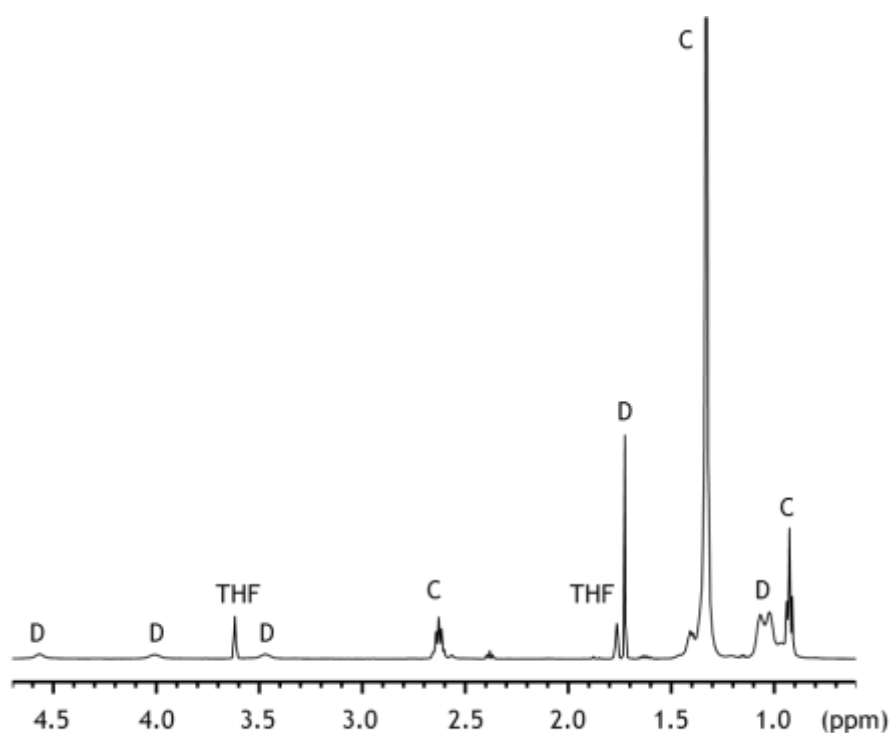
## II.1- Informations apportées par l'analyse RMN $^1\text{H}$

La spectroscopie RMN est un puissant outil de caractérisation des molécules organiques et est utilisée depuis quelques années pour étudier le comportement des ligands à la surface des nanoparticules.<sup>13,14,15</sup>

Des nanocristaux d'argent ont été synthétisés par hydrogénolyse dans le THF- $d^8$  en présence de 2 eq. de HDA (coll. 4) et une analyse RMN  $^1\text{H}$  a été réalisée (figure VI-15). Sur



ce spectre RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, 298K, THF- $d^8$ ), nous observons les signaux de la HDA localisés à :  $\delta = 2,59$  ppm (multiplet) pour le groupement  $\text{CH}_2$  situé en position  $\alpha$  de la fonction amine ;  $\delta = 1,29$  ppm pour les groupements  $\text{CH}_2$  de la longue chaîne alkyle de la HDA ;  $\delta = 0,89$  ppm (triplet) pour le groupement terminal  $\text{CH}_3$  ; ainsi que les signaux de l'amidine libre :  $\delta = 4,53$  ppm (singulet large, 1H) pour le groupement NH ;  $\delta = 3,97$  ppm (singulet large, 1H) et  $\delta = 3,43$  ppm (singulet large, 1H) pour les groupements CH des groupements isopropyles  $^i\text{Pr}$  ;  $\delta = 1,69$  ppm (singulet, 3H) pour le groupement  $\text{CH}_3$  porté par le carbone quaternaire de l'amidine ;  $\delta = 1,03$  ppm (signal large, 6H) et  $\delta = 0,98$  ppm (signal large, 6H) pour les groupements  $\text{CH}_3$  des groupements isopropyles  $^i\text{Pr}$ .



**Figure VI-15** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la solution coll. 4 ; C : HDA ; D : amidine libre.

Le signal localisé à 2,59 ppm, correspondant aux protons du groupement  $\text{CH}_2$  en position  $\alpha$  de la fonction amine de la HDA, est fin et il n'est pas possible de conclure à une interaction entre la fonction amine de la HDA et la surface des nanocristaux. En effet, un signal large peut être interprété comme étant dû à une interaction entre la HDA et la surface de la particule mais qui ne peut pas être mise en évidence dans notre cas.<sup>16</sup> La grande quantité de HDA (2 eq.) nécessaire à la stabilisation masque éventuellement ces effets sur le spectre RMN.



Compte tenu de ces observations, des expériences RMN supplémentaires ont été réalisées par Yannick Coppel afin de clarifier le rôle de la HDA et de l'amidine dans la stabilisation des nanocristaux d'argent. Une analyse DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) a été réalisée sur la solution coll. 4. Les coefficients de diffusion de la HDA et de l'amidine libre ont été mesurés et leurs valeurs respectives sont de  $1,05 \cdot 10^{-10} \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , et  $1,35 \cdot 10^{-10} \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus sont caractéristiques de petites molécules qui diffusent rapidement. Un ralentissement de la diffusion de ces molécules nous aurait indiqué une forte interaction avec les nanocristaux mais ce n'est pas le cas ici. A ce stade, les analyses RMN réalisées ne permettent donc pas de mettre en évidence des liaisons fortes entre la surface métallique et les espèces organiques présentes dans le milieu.

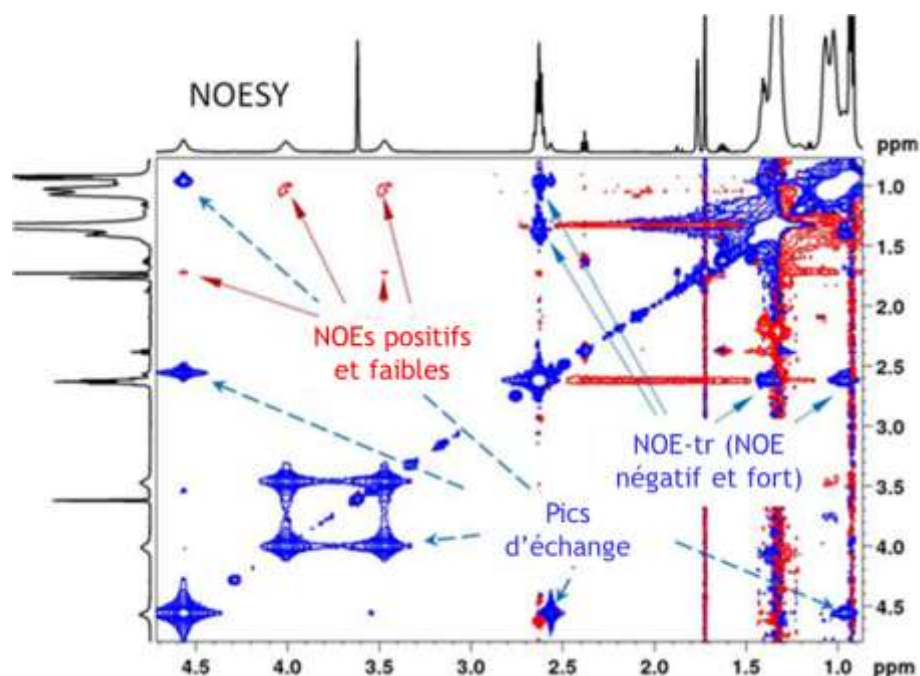
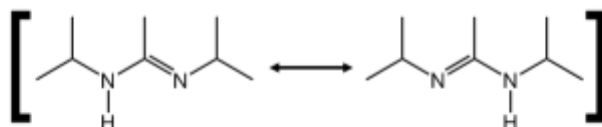


Figure VI-16 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  2D NOESY de la solution coll. 4.

A partir de la même solution coll. 4, une expérience RMN 2D NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) a été effectuée (figure VI-16). Des pics d'échanges sont mis en évidence entre les signaux larges localisés à  $\delta = 3,97 \text{ ppm}$  et  $\delta = 3,43 \text{ ppm}$  correspondants aux groupements CH des groupements isopropyles de l'amidine libre. La présence de ces pics d'échange est due à la modification de l'environnement chimique des groupements isopropyles au cours d'un échange intramoléculaire rapide au sein de la molécule amidine (schéma VI-2).



*Schéma VI-2 : Echange intramoléculaire au sein de l'amidine.*

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  (figure VI-15), l'élargissement des signaux correspondants aux groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}$  des groupements isopropyles de l'amidine est dû à cet échange dynamique intramoléculaire. Par ailleurs, les pics de corrélations matérialisés en rouge sur le spectre RMN 2D NOESY (figure VI-16) résultent d'un effet NOE positif et faible pour l'amidine comme cela est attendu pour de petites molécules. Ce faible effet NOE positif indique qu'aucun ou un très lent échange a lieu avec la surface des nanocristaux. L'analyse de ces données n'apporte pas la preuve d'une interaction entre des molécules d'amidine liée à la surface des nano-objets d'argent et celles qui sont libres en solution. Cependant, des pics de corrélations résultant d'un effet NOE négatif intramoléculaire sont observés pour la HDA et sont matérialisés en bleu sur la figure VI-16. Ces effets NOEs négatifs correspondent à du NOE transféré (NOE-tr), ce qui indique que les molécules de HDA sont en échange rapide entre la surface métallique des nano-objets et la solution. Ces observations sont confirmées par une analyse RMN 2D ROESY (Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy), complémentaire de l'analyse RMN 2D NOESY, et qui permet de séparer facilement les contributions dipolaires des contributions d'échange (figure VI-17).

En effet, afin de discriminer les pics de corrélations correspondants soit à des pics d'échange, soit à des pics résultant d'un effet NOE-tr, une analyse RMN 2D ROESY est très utile puisque sur le spectre 2D obtenu, les pics de corrélation résultant d'un échange chimique sont de même signe que la diagonale (bleu, effet NOE négatif). Par contre, les pics de corrélations résultant d'un effet NOE positif seront de signe opposé aux pics de la diagonale. Les pics de corrélations avec une partie positive et une partie négative sont dus à des artefacts ZQC (zero-quantum coherence).

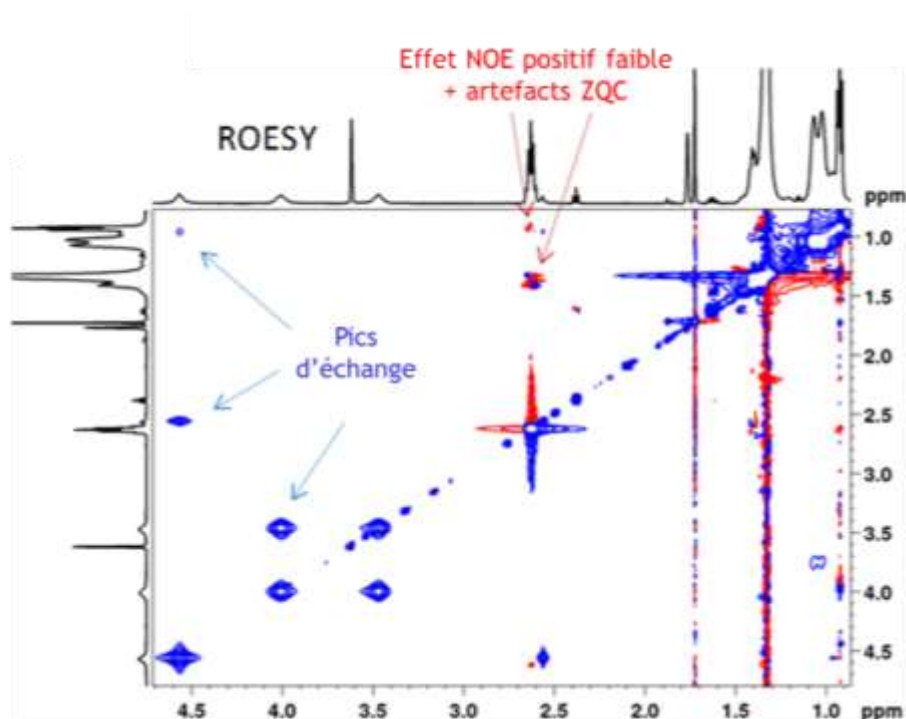


Figure VI-17 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  2D ROESY de la solution coll. 4.

Compte tenu des résultats obtenus grâce à ces diverses analyses RMN, la HDA est la seule espèce organique à présenter une interaction rapide, à l'échelle de la RMN, entre la surface des nanoparticules et le milieu liquide environnant. La HDA est dans une dynamique d'échange permanent entre la solution et la surface métallique d'argent. Au cours de l'élaboration du protocole de synthèse, nous avons mis en évidence son rôle (2 eq. sont nécessaires) dans la stabilisation des nano-objets. La spectroscopie RMN est un outil puissant pour mettre en évidence des effets à de courtes échelles de temps. Cependant, cette technique d'analyse peut être limitée du fait de cette même échelle de temps qui ne permet pas de rendre compte de ces phénomènes d'interaction particule/stabilisant pour des molécules organiques résidant longtemps sur la surface des nano-objets.

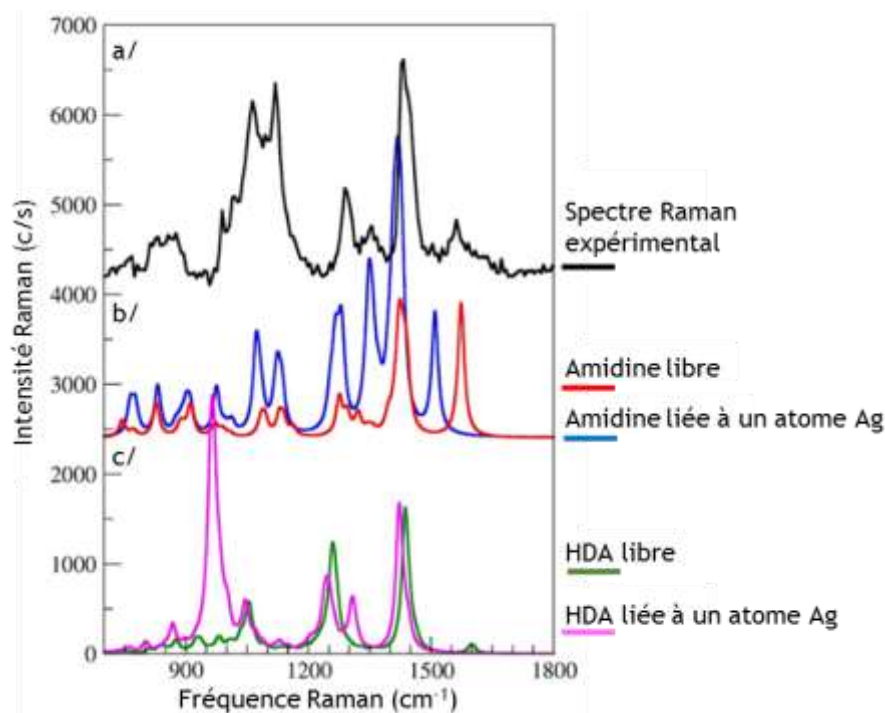
## II.2- Informations apportées par l'analyse SERS

L'effet SERS apparaît dans le cas de molécules organiques adsorbées sur une surface métallique présentant un plasmon dans la gamme de longueur d'onde désirée. Par conséquent, cette spectroscopie est tout à fait adaptée pour déterminer si des molécules organiques sont en interaction avec la surface des nanocristaux de la solution coll. 4. Pour cela, une goutte de la solution colloïdale coll. 4 est déposée sur un substrat, et au cours



de l'évaporation du solvant, des agrégats de nanoparticules se forment. L'échantillon obtenu est sondé avec un laser de longueur d'onde 532 nm, proche de la résonance plasmonique de surface de nanoparticules d'argent agrégées, et le spectre Raman est enregistré (figure VI-18 (a)). Les interactions électromagnétiques entre des nanoparticules métalliques agrégées conduit à un décalage vers le rouge de la résonance plasmonique de surface et à de forts champs électriques localisés dans l'espace inter-particulaire. Expérimentalement, un dépôt de la solution coll. 4 sur une grille de microscopie conduit à la formation d'amas de particules séparées par une distance de l'ordre de 2 nm comme nous pouvons le voir sur la figure VI-8 (a). Comme les plasmons de surface décalés vers les grandes longueurs d'onde sont excités par la sonde Raman, le signal SERS est principalement exalté pour les espèces organiques localisées dans l'espace inter-particulaire. Des calculs de dynamique vibrationnelle ont été réalisés à partir de la DFT (Density Functional Theory) sur la HDA et l'amidine, afin de comparer le spectre Raman expérimental avec les spectres Raman simulés de ces deux molécules. Pour cela, deux situations ont été prises en compte. La première situation envisagée est lorsque les molécules de HDA et d'amidine sont libres (figure VI-18 (b)) et la seconde lorsqu'elles sont liées à un atome d'argent par une interaction de type donneur-accepteur entre l'atome d'azote de la molécule considérée et l'atome d'argent (figure VI-18 (c)).

La comparaison du spectre Raman expérimental et des spectres Raman simulés révèle une bonne adéquation des fréquences expérimentales et simulées pour l'amidine. En effet, en accord avec les simulations obtenues par DFT, le mode d'élongation de la liaison C=N de l'amidine est attendu entre 1500 et 1575  $\text{cm}^{-1}$ , selon que l'amidine est libre ou liée avec un atome d'argent. Or, sur le spectre Raman expérimental, un pic est observé dans cette gamme de fréquences. Tous les autres pics Raman résultent de modes de balancement, de déformation et de rotation des groupements  $\text{CH}_3$ .



**Figure VI-18 :** (a) Spectre Raman expérimental de *coll.4* ; (b) Spectres Raman simulés de l'amidine ; (c) Spectres Raman simulés de la HDA.

Par contre, la comparaison du spectre Raman expérimental et des spectres simulés ne révèle pas une bonne corrélation dans le cas de la HDA. En effet, le pic intense localisé à  $970\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode d'élongation de la liaison C-N, sur le spectre simulé de la HDA liée à un atome d'argent n'est pas retrouvé sur le spectre expérimental. De plus, la bande Raman située entre  $1050$  et  $1125\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre expérimental ne peut être corrélée avec aucun mode vibrationnel de la HDA.

L'analyse SERS effectuée sur la solution *coll. 4* permet de mettre en évidence une interaction entre la surface métallique des nanocristaux et l'amidine mais pas avec la HDA. Cette observation indique que des molécules d'amidine sont adsorbées à la surface des nanocristaux.

### II.3- Description de l'environnement des nanocristaux d'argent

Peu de techniques expérimentales permettent d'étudier le rôle des ligands et les phénomènes d'échange dynamiques entre la surface des nano-objets et le milieu liquide environnant. Cependant, la connaissance de la chimie de surface des nanoparticules métalliques ou d'oxydes est un paramètre clé lié à leurs applications.



**Schéma VI-3 :** Représentations de deux nanoparticules d'argent stabilisées d'une part par l'amidine scotchée sur la surface et d'autre part, par la HDA en échange rapide entre la surface et le milieu environnant.

Les analyses RMN et SERS se sont révélées être des techniques complémentaires permettant de décrire la nature des ligands assurant la stabilisation des nano-objets en solution. La spectroscopie RMN permet de mettre en évidence des phénomènes d'échanges moléculaires rapides. Dans notre cas, elle apporte la preuve de l'existence d'un phénomène dynamique entre les molécules de HDA en interaction avec la surface des nanocristaux d'argent et les molécules de HDA laissées libres en solution. D'autre part, le SERS est une technique de plus en plus utilisée pour amplifier le signal Raman de très faibles quantités de molécules organiques adsorbées sur la surface de particules d'argent. Cette dernière technique n'a pas révélée la présence de HDA mais suggère la présence d'amidine issue de la décomposition du précurseur se trouvant en interaction forte avec la surface des nanocristaux. Selon le modèle avancé par ces 2 techniques d'analyse, les molécules de HDA participeraient donc à la stabilisation des nano-objets en intervenant dans une seconde sphère de coordination alors que l'amidine interviendrait dans la première sphère de coordination (schéma VI-3).

L'ajout d'un agent stabilisant supplémentaire tel que la HDA est cependant nécessaire pour former des nanocristaux d'argent puisqu'une stabilisation apportée par l'amidine conduit à des nano-objets métastables qui finissent par former un film métallique par OMCLD comme dans le cas du cuivre. Ayant désormais éclairci le comportement des ligands en surface des nanocristaux d'argent, la nécessité d'utiliser 2 équivalents de HDA pour permettre la stabilisation de nanocristaux peut s'expliquer. En effet, bien que la HDA soit un stabilisant souvent employé dans le cadre de particules métalliques d'argent,<sup>17</sup> dans notre cas, son action est potentiellement entravée par la



## Chapitre VI



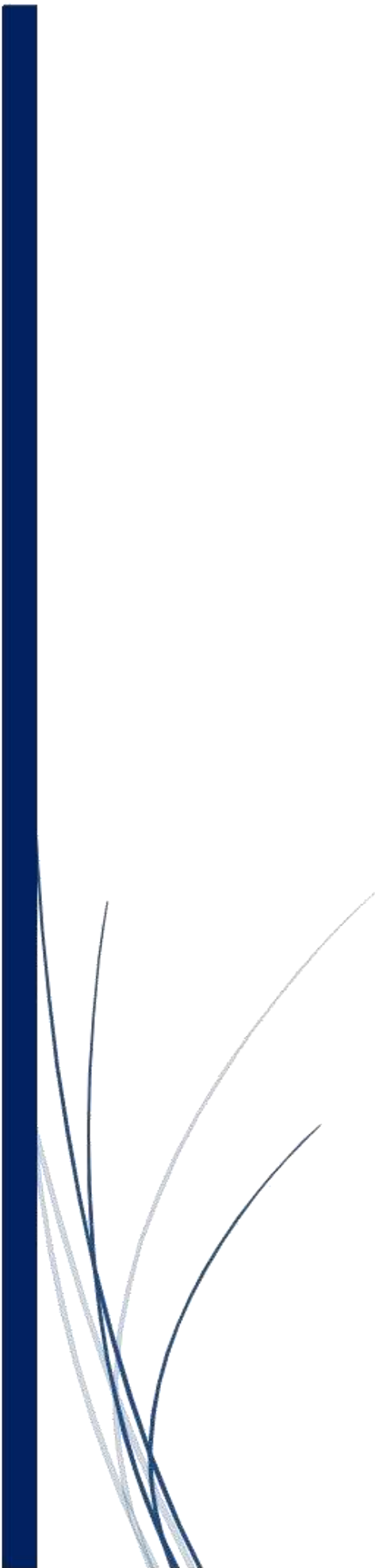
présence de l'amidine proche de la surface et dont le rôle serait défavorable à la stabilité colloïdale. Indirectement, nous venons de montrer ici dans le cas de l'argent, le rôle primordial de l'amidine dans la formation de nano-objets métalliques métastables constituant la brique élémentaire d'un dépôt métallique en voie liquide.



## Références bibliographiques

1. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951-7958.
2. Barrière, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2279-2285.
3. Pearson, R. G., *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.
4. Thomson, R. K., *Amidinate complexes of the group 4 metals: Synthesis, reactivity, and hydroamination catalysis* **2002**, University of British Columbia.
5. Pinter, B.; Broeckeaert, L.; Turek, J.; Ruzicka, A.; De Proft, F., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 734-744.
6. Zhang, J.-P.; Wang, Y.-B.; Huang, X.-C.; Lin, Y.-Y.; Chen, X.-M., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 552-561.
7. Latour, V.; Maisonnat, A.; Coppel, Y.; Collière, V.; Fau, P.; Chaudret, B., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2683-2685.
8. Hou, X.; Zhang, X.; Fang, Y.; Chen, S.; Li, N.; Zhou, Q., *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 1929-1936.
9. Meffre, A.; Lachaize, S.; Gatel, C.; Respaud, M.; Chaudret, B., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13464-13469.
10. Patil, H. B.; Borse, S. V.; Patil, D. R.; Patil, U. K.; Patil, H. M., *Archives of Physics Research* **2011**, *2*, 153-158.
11. Glaria, A.; Cure, J.; Piettre, K.; Coppel, Y.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, xx.
12. Ogata, S.-I.; Mochizuki, A.; Kakimoto, M.-A.; Imai, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2171-2177.
13. Coppel, Y.; Spataro, G.; Collière, V.; Chaudret, B.; Mingotaud, C.; Maisonnat, A.; Kahn, M. L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2691-2699.
14. Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ould Ely, T.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M.-J., Chaudret, B., *New J. Chem.* **1998**, 703-711.
15. Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584-7593.
16. Moreels, I.; Fritzing, B.; Martins, J. C.; Hens, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15081-15086.
17. Wei, J.; Schaeffer, N.; Pileni, M.-P., *J. Phys. Chem. B* **2014**, *xx*, xx-xx.

## Conclusion générale







Le procédé de dépôt de couches conductrices de cuivre par voie organométallique, initialement mis au point par Clément Barrière et Kilian Piettre, a été optimisé au cours de ces travaux de thèse. L'optimisation a été menée aussi bien sur la formation d'une première couche fonctionnelle de silicate de manganèse ( $\text{MnSi}_x\text{O}_y$ ) jouant le rôle de barrière à la diffusion du cuivre, que sur le dépôt d'une seed-layer de cuivre dans des vias à fort rapport d'aspect ( $10 \times 100 \mu\text{m}$ ). La dernière étape de ce procédé de métallisation en voie liquide a également été validée par l'électro-dépôt de cuivre épais (1 micron) sur la seed-layer conductrice pré-formée. Une étude approfondie des mécanismes chimiques responsables de la formation de la couche barrière, comme de la seed-layer, a permis de définir les principaux paramètres de synthèse afin d'optimiser les dépôts en vue de leur transfert industriel.

Dans une première partie, les conditions optimales de dépôt en voie liquide de  $\text{MnO}_x$  et de traitement thermique nécessaire à l'obtention d'une couche barrière fonctionnelle de  $\text{MnSiO}_3$  au sein de structures d'interconnexions tridimensionnelles ont été déterminées. Une étude originale en RMN du solide a permis de mettre en évidence le greffage covalent de la couche de  $\text{MnO}_x$  sur la couche isolante de silice. Un traitement thermique réalisé sous atmosphère contrôlée à  $300^\circ\text{C}$  assure la transformation totale de l'oxyde déposé en silicate de manganèse au sein de la couche de silice, ne modifiant pas ainsi le volume initial à métalliser. Les analyses XPS et SIMS ont permis de confirmer la fonction barrière de diffusion du  $\text{MnSiO}_3$ . Elles ont également montré que cette technique de dépôt en voie liquide, reposant sur des phénomènes de chimie douce, conduit à une absence de contamination par le carbone au sein des couches déposées, contrairement à ce qui est couramment obtenu par la voie CVD.

Par ailleurs, le dépôt d'une seed-layer conductrice de cuivre par voie organométallique a été étudié. L'OMCLD est une technique efficace pour déposer un film conducteur conforme (proche de 100%), résistant aux conditions du bain électrochimique (bain de  $\text{CuSO}_4$  en milieu acide), et présentant une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres au sein de structures d'interconnexions à fort rapport d'aspect. Les deux plans d'expériences menés sur cette technique de dépôt ont permis, 1) de mettre en évidence les mécanismes de nucléation et de croissance de nano-objets de cuivre qui constituent les briques élémentaires du film métallique final, et 2) d'optimiser la température et la concentration en précurseur qui se sont révélées être des facteurs déterminants pour la formation du film continu de cuivre.



Les précurseurs de manganèse et de cuivre utilisés pour les des deux techniques de dépôt développées dans ce manuscrit sont issus de la famille des complexes métalliques amidinate. De manière inattendue, l'amidine issue de l'hydrogénolyse du précurseur de cuivre joue un rôle déterminant pour l'établissement d'une étape intermédiaire nanoparticulaire en solution lors d'un dépôt réalisé par OMCLD. La métastabilité de ces nano-objets en solution est à l'origine de la condensation finale du film métallique aussi bien sur un substrat plan qu'au sein de structures 3D.

Dans la seconde partie de ces travaux, les propriétés plasmoniques de nanocristaux de cuivre et d'argent ont été utilisées afin de suivre l'oxydation du cuivre en solution et d'étudier les interactions dynamiques entre la surface des objets et les stabilisants dans le cas de l'argent. Ces travaux ont notamment été menés en collaboration avec le Pr. Mlayah du laboratoire CEMES de Toulouse.

L'ajout de 10% d'hexadécylamine au cours de l'hydrogénolyse de l'amidinate de cuivre permet d'obtenir de manière contrôlée des icosaèdres et décaèdres de cuivre en solution colloïdale stable. L'hexadécylamine s'est révélée être un agent stabilisant efficace pour lutter contre une oxydation rapide du cuivre à l'échelle nanométrique. Le suivi de l'oxydation en solution de ces objets a ainsi pu être réalisé par le biais de la résonance plasmonique. La comparaison des réponses plasmoniques expérimentales et simulées par DDA a permis d'évaluer la quantité d'oxyde formé au sein des nano-objets de cuivre à tout instant du phénomène d'oxydation. Ainsi, nous avons pu déterminer que lorsque la longueur d'onde de la réponse plasmonique est localisée à 600 nm, une monocouche complète d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  est présente en surface des nanoparticules de cuivre.

L'hydrogénolyse d'un complexe d'amidinate d'argent, isostructural de celui du cuivre, a été réalisée en présence d'hexadécylamine ou d'acide oléique, jouant tous deux le rôle d'agent stabilisant. De manière inattendue, l'hexadécylamine ne s'est pas révélée être le meilleur agent stabilisant pour des nanocristaux d'argent formés à partir de ce précurseur, l'acide oléique apportant une meilleure stabilité du milieu colloïdal. Afin d'élucider ce phénomène, des études RMN  $^1\text{H}$  et SERS ont été menées sur des nanocristaux stabilisés par l'hexadécylamine. Comme dans le cas de l'OMCLD, l'amidine, issus du précurseur, est en interaction directe avec la surface des nano-objets et participe de manière active à leur stabilisation. L'hexadécylamine est en échange rapide avec la surface, et une quantité importante (2 équivalents) est requise pour passer d'un système

## Conclusion générale

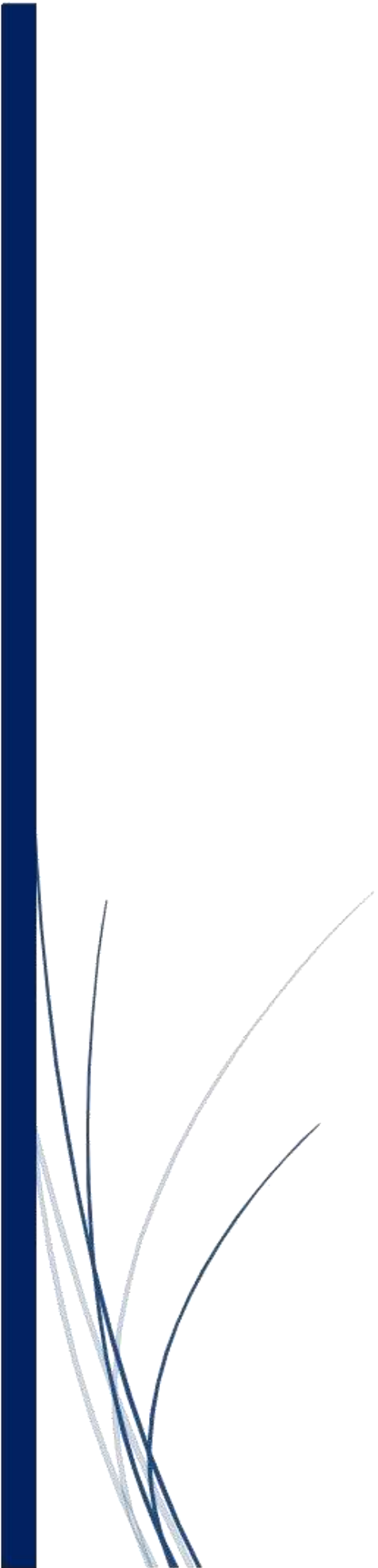


nanoparticulaire métastable, dans le cas de la présence de la seule amidine, à un système stable en solution en présence d'un agent stabilisant additionnel.

Nous avons vu, au cours de ces travaux, que la chimie des complexes métal-amidinate permet de développer des synthèses extrêmement variées allant de la croissance sur substrat de couches d'oxydes ou métalliques, à la formation de nanoparticules sous forme colloïdale. De nombreuses possibilités sont maintenant offertes pour explorer des combinaisons originales de compositions de précurseurs de type amidinate afin de former des nano-objets pouvant devenir de plus en plus complexes (films, alliages métalliques ou oxydes, systèmes cœur/coquille, ...).





A thick dark blue vertical bar is positioned on the left side of the page. From its base, several thin, light blue lines curve upwards and outwards, creating an abstract, grass-like or fiber-like pattern.

# Chapitre VII

## Partie expérimentale





## I- Origine des réactifs de synthèse

### I.1- Gaz

Les différents gaz utilisés ont été fournis par Air Liquide. L'argon est utilisé directement dans les lignes de rampe à vide sans purification préalable, comme gaz inerte pour les boîtes à gants ainsi que pour les traitements thermiques. L'utilisation du gaz en boîte à gants nécessite une purification en continu par un système de piégeage d'eau et d'oxygène par, respectivement, un tamis moléculaire et un système catalytique à base de cuivre divisé. Les caractéristiques du gaz sont les suivantes : Ar  $\geq 99,995\%$  ; O<sub>2</sub>  $\leq 2$  ppm ; H<sub>2</sub>O  $\leq 3$  ppm ; C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>  $\leq 0,5$  ppm.

Le dihydrogène utilisé pour les réactions présente les caractéristiques suivantes : H<sub>2</sub>  $\geq 99,995\%$  ; O<sub>2</sub>  $\leq 2$  ppm ; H<sub>2</sub>O  $\leq 3$  ppm ; CO  $\leq 1$  ppm ; CO<sub>2</sub>  $\leq 1$  ppm ; C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>  $\leq 0,5$  ppm ; N<sub>2</sub>  $\leq 10$  ppm.

L'oxygène utilisé avec le plasma pour la préparation des substrats SiO<sub>2</sub>/Si présente les caractéristiques suivantes : H<sub>2</sub>O  $\leq 3$  ppm ; C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>  $\leq 0,5$  ppm.

Le mélange gazeux réducteur utilisé lors des traitements thermiques au four tubulaire présente les caractéristiques suivantes : Ar : 90 % ; H<sub>2</sub> : 10 % ; O<sub>2</sub>  $\leq 2$  ppm ; H<sub>2</sub>O  $\leq 3$  ppm.

### I.2- Solvants

Les solvants utilisés (toluène, pureté analyse ; THF, pureté « spectrosol », sans stabilisant ; Et<sub>2</sub>O) sont prélevés sur un purificateur MBraun et purifiés par l'appareil. Les solutions sont dégazées avant utilisation. Les teneurs en eau résiduelles sont comparables à celles obtenues par distillation. L'anisole est, quant à lui, distillé avant toute utilisation. Ces solvants sont fournis par la société S.D.S.

### I.3- Produits chimiques

L'amidinate de cuivre CuAmd est obtenu auprès de la société Nanomeps. Les agents stabilisants : l'hexadécylamine (HDA) et l'acide oléique (AO), les sels métalliques anhydres : chlorure d'argent (AgCl), dichlorure de manganèse (MnCl<sub>2</sub>), dichlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), et perchlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) ainsi que les composés organiques :



APTES ou inorganiques : NPs de silice sont obtenus auprès de Sigma-Aldrich. Les wafers SiO<sub>2</sub>/Si plans ou présentant des vias ainsi qu'une couche de silice thermique d'environ 1 micron d'épaisseur sont fournis par STMicroelectronics à Tours.

## II- Méthodes d'analyse et instrumentation

### II.1- Microscopie électronique

Les observations en microscopie électronique ont été effectuées au service TEMSCAN de l'Université Paul-Sabatier géré par Lucien Datas, ou au service CMEAB de la Faculté de Médecine géré par Bruno Payré.

#### II.1.a- Microscopie électronique à Transmission Haute Résolution (HRTEM)

Les clichés de microscopie électronique en transmission sont obtenus sur un microscope JEOL JEM 1011 (cathode en tungstène, tension accélératrice de 100 kV et résolution de 4,5 Å). L'observation de l'échantillon et la prise de clichés s'effectuent à l'aide d'une acquisition numérique des images (caméra haut de colonne grand angle SIS - Megaview III). Les échantillons sont préparés en boîte à gants en déposant une goutte de solution contenant les nanoparticules à observer sur une grille de cuivre recouverte d'un dépôt de collodion et d'un film de carbone. Avant l'observation au microscope, les grilles sont séchées sous vide secondaire (10<sup>-5</sup> Torr) pendant une nuit.

Les clichés de microscopie électronique en transmission haute résolution sont obtenus sur un microscope JEOL JEM 2100F avec un canon à effet de champ (tension d'accélération de 200 kV, résolution de 2,3 Å, et analyse X PGT - Détection à partir du fluor, résolution de 146 eV). Les grilles sont préparées de la même manière que précédemment. Les analyses sur cet appareil sont effectuées par Vincent Collière.

C'est la technique la plus connue et la plus utilisée pour caractériser les nanoparticules métalliques. Elle donne une information sur la taille, la forme et la dispersion de ces dernières. Cependant, il existe deux inconvénients principaux à cette technique :

- l'agrégation ou la décomposition des nanoparticules sous l'effet du faisceau d'électron.

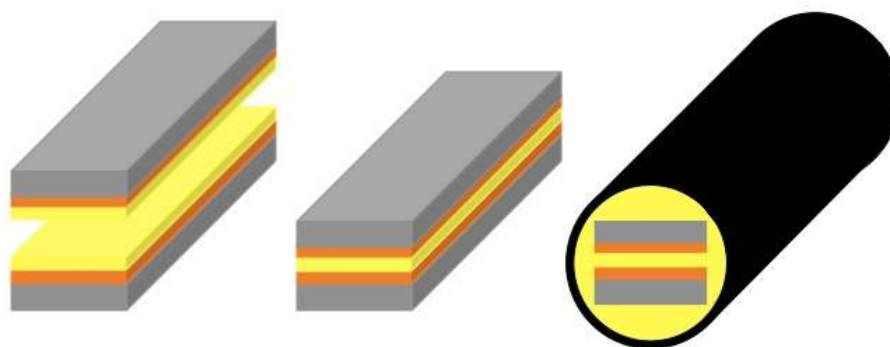


- l'observation n'est pas directe puisqu'elle est précédée d'une étape de préparation de l'échantillon et elle ne donne aucune information sur l'état des nanoparticules en solution.

Malgré ces deux défauts, la microscopie électronique en transmission reste l'outil de référence pour déterminer la taille et la distribution en taille des objets synthétisés.

### II.1.b- Préparation des échantillons cross-section

Les échantillons ayant subi une coupe transversale sont également observés sur le JEOL JEM 2100F HRTEM. La préparation de l'échantillon diffère de celle de solutions de nanoparticules. Dans ce cas-ci, un dépôt sur substrat silicium est analysé. Après avoir déposé le cuivre sur le substrat, le substrat est coupé en deux parties égales à l'aide d'un fil de diamant. Une résine (type époxy) est appliquée sur chacune des surfaces à analyser de l'échantillon. Les deux surfaces enduites sont superposées l'une sur l'autre, face contre face. L'échantillon est ensuite placé à l'étuve à 50 °C pendant une nuit ou sous une lampe UV afin de polymériser la résine. L'ensemble est ensuite enrobé de colle et introduit dans un cylindre de cuivre de 3 mm de diamètre, évidé au milieu. Un nouveau chauffage (ou placement sous lampe UV) est effectué pour polymériser la colle, ce qui fixera l'échantillon dans le cylindre et empêchera toute mouvement indésirable lors de la découpe (figure VII-1).



*Figure VII-1 : Schéma des étapes de préparation d'un échantillon cross-section.*

Une coupe transversale du cylindre est ensuite réalisée, les tranches faisant environ 500  $\mu\text{m}$ . Un polissage mécanique est appliqué sur la nouvelle tranche, réduisant ainsi l'épaisseur de celle-ci à environ 100  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est ensuite bombardé par des ions argon par un appareil PIPS (« Precision Ion Polishing System », Polisseur Ionique à



Précision) sur le centre de l'échantillon afin d'amincir la zone à analyser et faciliter l'observation au microscope électronique.

Cette technique de préparation d'échantillons, réalisée par Laurent Weingarten au TEMSCAN, permet d'analyser les dépôts de cuivre/manganèse directement à l'interface dépôt-substrat. Les équipements utilisés sont présentés ci-dessous :



**Figure VII-2 :** Appareils utilisés pour la préparation des échantillons de coupe transversale avec (a) une scie à fil diamanté, (b) un polisseur mécanique et (c) Polisseur Ionique à Précision (PIPS) commercialisé par GATAN.

### II.1.c- Microscopie Electronique à Balayage (SEM)

Les clichés de microscopie électronique à balayage sont obtenus sur un microscope ESEM Quanta 250 avec canon à effet de champ (FEG FEI, « Field Emission ») (tension accélératrice de 200 V à 30 kV, résolution de 1 à 3 nm en fonction des détecteurs. Cet appareil permet aussi de faire de l'imagerie des électrons rétrodiffusés et de faire de la microanalyse X. Les échantillons préparés sont découpés en carré de 0,5 x 0,5 cm avant d'être collé sur un plot en aluminium avec de la laque d'argent. D'autre part, nous avons aussi utilisé l'EDX (« Energy Dispersive X-ray spectrometry »). Les photons X sont captés



par un détecteur silicium dopé au lithium, refroidi à l'azote liquide et équipé d'une fenêtre ultra-mince. Les photons X émis par l'échantillon provoquent des ionisations dans le détecteur, et les électrons libres migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. On peut séparer les impulsions selon leur hauteur par un discriminateur, et donc compter les photons incidents selon leur énergie. Ce type de détecteur a une bonne sensibilité pour les photons ayant une énergie entre 0.2 et 20 keV, avec une résolution de 134 eV. Cette technique nous permet de déterminer la présence de cuivre sur le substrat, mais ne permet pas de connaître son état d'oxydation.

#### **II.1.d- Microscopie Electronique à Balayage - Sonde Ionique Focalisée (SEM - FIB)**

Les clichés de microscopie électronique à balayage à sonde ionique focalisée (SEM-FIB, « Scanning Electron Microscopy - Focused Ion Beam ») sont réalisés par Philippe Martinez chez STMicroelectronics à Tours. Les clichés sont obtenus sur un microscope composé d'une colonne électronique SIRION™ (tension accélératrice de 0,2 à 30 kV, résolution de 1,5 nm) et d'une colonne ionique MAGNUM™ (tension accélératrice de 5 à 30 kV, résolution de 10 nm). Le système d'injection de gaz (GIS) permettant la gravure est composé de tungstène (W) et de difluorure de xénon (XeF<sub>2</sub>).

#### **II.2- Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les analyses par DRX (Diffraction des Rayons X) ont été réalisées par Laure Vendier sur un diffractomètre XPert Pro (Theta-Theta mode) Panalytical avec  $\lambda$  (Cu K $\alpha$ 1, K $\alpha$ 2) = 1.54059, 1.54439 Å. L'attribution des positions des pics se fait par un programme (Highscore+) fourni par Panalytical.

#### **II.3- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

Les analyses RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C sont effectuées sur trois types de spectromètres Bruker disponibles au Laboratoire de Chimie de Coordination,



l'AV300, 400 et 500. Yannick Coppel a été sollicité pour l'étude en RMN du solide (chapitre II) et pour les études RMN des solutions de nanocristaux d'argent (chapitre VI).

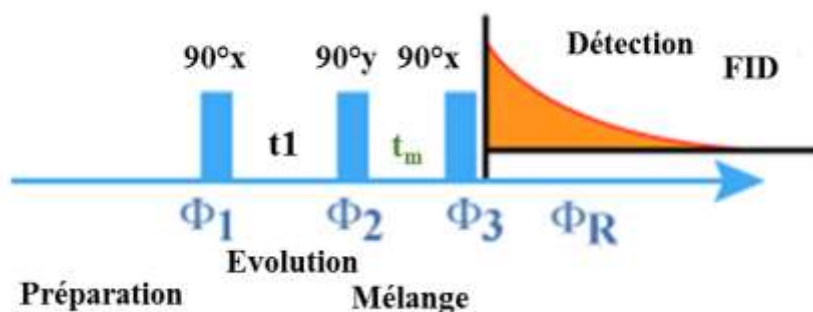
La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des composés organiques. La RMN désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ...), placés dans un champ magnétique.

Nous nous sommes servis de cette technique afin d'étudier d'une part, les interactions entre l'oxyde de manganèse et la silice, et d'autre part, les solutions colloïdales de nanocristaux d'argent afin de mieux comprendre les mécanismes de stabilisation qui entrent en jeu ainsi que les interactions nanoparticule-stabilisant.

Nous avons notamment utilisé la NOESY, la ROESY et la DOSY pour ces études sur la stabilisation des nanocristaux. Ces techniques sont brièvement décrites ci-dessous.

### II.3.a- NOESY

La RMN à deux dimensions repose sur une succession de trois intervalles de temps : préparation, évolution et détection. Dans certains cas, la NOESY par exemple, un autre intervalle de temps s'ajoute avant la détection, le temps de mélange.



*Figure VII-3 : Schématisation des intervalles de temps pour une expérience RMN type NOESY.*

La première étape consiste à préparer le système de spins à étudier pour l'expérience, en appliquant, par exemple, une expérience de découplage ou en créant une magnétisation transversale à l'aide d'une impulsion à  $90^\circ$ . Il est destiné à permettre le retour des noyaux excités à leur état d'équilibre entre deux exécutions successives de la séquence.





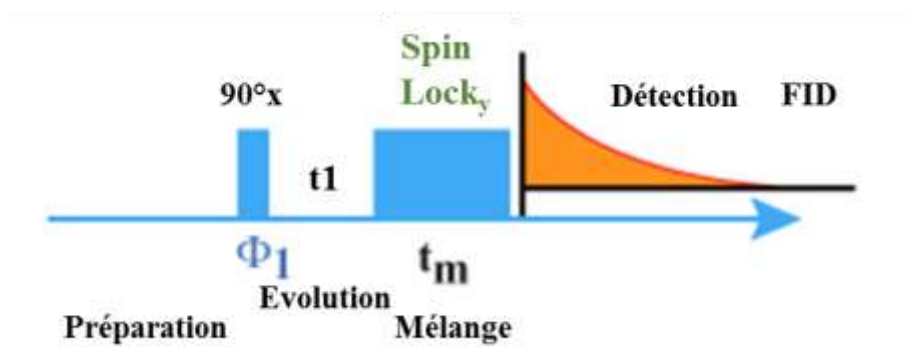
Le temps d'évolution permet au système de spins d'évoluer sous l'influence de divers facteurs, chaque cohérence évoluant à sa fréquence caractéristique en fonction du déplacement chimique et des couplages scalaires du noyau correspondant.

Le temps de mélange permet la réalisation de transferts d'aimantation ou de polarisation de manière à pouvoir corrélérer des spins entre eux.

L'analyse des spectres NOESY permettent de mettre en évidence les protons proches dans l'espaces ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ).

### II.3.b- ROESY

L'objectif des expériences de corrélation dipolaire à deux dimensions est de mettre en valeur la proximité de certains noyaux dans l'espace. Le résultat de ce type d'expériences est une carte 2D dont les signaux hors diagonales proviennent de l'effet Overhauser entre deux noyaux proches dans l'espace.



*Figure VII-4 : Schématisation des intervalles de temps pour une expérience RMN type ROESY.*

Dans ce cas, on applique un spin-lock sur l'axe y. Les pics de corrélation provenant de l'effet ROE sont de signes opposés aux pics de la diagonale et d'intensité non nulle. Par contre, les pics de corrélation provenant d'un phénomène d'échange chimique sont de mêmes signes que la diagonale.

L'expérience ROESY permet ainsi de séparer facilement les contributions dipolaires des contributions d'échanges. La séquence ROESY est donc complémentaire de la séquence NOESY.



### II.3.c- DOSY

L'analyse DOSY est une technique offrant la possibilité de sélectivement séparer les différents composés dans un mélange en fonction de leurs coefficients de diffusion, qui sont liés à la taille et la forme de la molécule, ainsi que la viscosité et la température du milieu par exemple. La technique d'analyse peut être comparée à celle d'une chromatographie à l'exception près qu'elle ne nécessite pas de préparation d'échantillon particulière.

La mesure de la diffusion repose sur l'observation de l'atténuation des signaux RMN lors d'une expérience d'écho de spin à gradients de champs pulsés (PFG-SE : « Pulsed Field Gradient Spin Echo »). Une série de spectres 1D PFG-SE sont collectés en faisant varier l'amplitude des impulsions de gradient tout en gardant le délai de diffusion constant. Ainsi, plus la taille de la molécule (ou complexe) est grande et plus son coefficient de diffusion sera faible.

### II.3.d- RMN MAS

Le spectre RMN d'un liquide est le plus souvent caractérisé par des raies fines, résultant des mouvements browniens des molécules (réorientation rapide des molécules). Seule la moyenne des interactions prises sur l'ensemble des orientations est mesurée. Dans les solides, la réorientation des molécules est beaucoup plus lente que la mesure du signal RMN. Le spectre RMN d'un échantillon solide statique en poudre est donc un spectre large, somme des contributions de l'ensemble des cristallites dont la réponse spectrale dépend de l'orientation par rapport au champ principal.

Cependant, il est possible d'obtenir des spectres correspondant à la moyenne isotrope des interactions en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de  $54,74^\circ$  par rapport au champ magnétique. Cet angle est appelé l'angle magique. De plus, pour moyenniser efficacement l'interaction dipolaire entre un atome  $^{13}\text{C}$  et un proton, la vitesse de rotation doit être de l'ordre de 30kHz.

Au cours de l'analyse RMN MAS (« Magic Angle Spining »), l'échantillon solide est placé dans un rotor et est mis en rotation dans les conditions de l'angle magique.



#### II.4- Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

Les analyses XPS (« X-ray PhotoSpectrometry ») ont été réalisées à l'ENSIACET de Toulouse par Jérôme Esvan et Eric Beche à l'aide d'un Thermo Scientific K $\alpha$ . Un vide inférieur à  $5 \times 10^{-9}$  mbar est obtenu pour l'analyse. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Une mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon sous l'impact de photons X d'énergie  $h\nu$  est effectuée. Une identification élémentaire est possible grâce aux énergies de liaison des photoélectrons émis ( $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$ ). Les bandes XPS sont décomposées en pics théoriques, mélanges de fonctions gaussiennes (80%) et lorentziennes (20%), par un programme de type de "moindres carrés" utilisant des lignes de base non linéaires proposées par Shirley.<sup>1</sup> Les proportions des éléments sont déterminées sur la base des facteurs d'intensité (sections efficaces de photoionisation) calculées par Scofield.<sup>2</sup>

#### II.5- Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS)

Les analyses SIMS (« Secondary Ion Mass Spectrometry ») sont effectuées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing de Toulouse par Térésa Hungria. Ces analyses permettent de déterminer la composition élémentaire d'une surface puis de suivre le profil en concentration de ces éléments en profondeur. Il consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions. L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon. L'appareil utilisé est un CAMECA IMS 4F6, avec une source au césium.

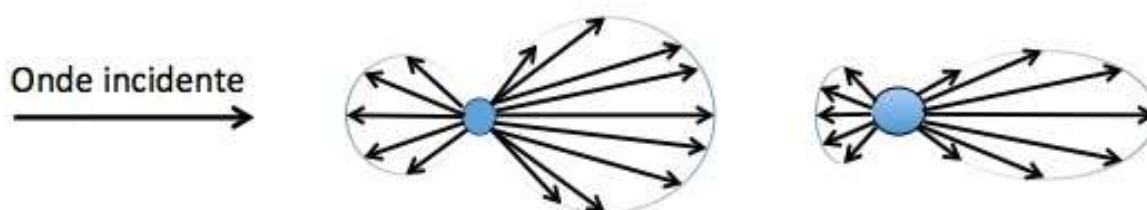
#### II.6- Spectroscopie UV-Visible

Les spectres ultraviolets sont réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER Instruments Cary 2300 entre 400 et 800 nm, couplé à un logiciel UV Winlab. La solution à analyser est préparée en boîte à gants dans une cuve en quartz de dimensions 4x1x1 cm et l'étanchéité est assurée par un bouchon muni d'un joint. Dans le cas des nanoparticules de cuivre ou d'argent stabilisées par la HDA, 40  $\mu\text{L}$  de la solution colloïdale sont introduits



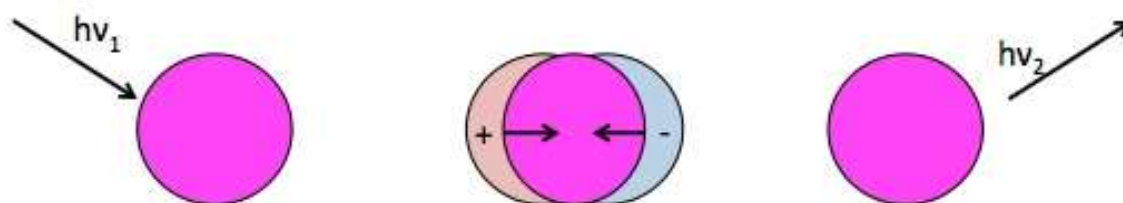
dans la cuve ainsi que 3 mL du solvant correspondant au solvant de synthèse. Plusieurs spectres sont réalisés dans le temps afin de déterminer la dégradation de l'échantillon à l'air. En ce qui concerne les nanocristaux d'argent stabilisés par l'acide oléique, une dilution est réalisée en prélevant 20  $\mu\text{L}$  de la solution colloïdale de synthèse et en ajoutant 15 mL du solvant de synthèse. La cuve est alors remplie avec 3 mL de cette solution diluée.

Cette technique permet de mettre en jeu les photons dont les longueurs d'onde vont du domaine ultraviolet (200-400 nm) jusqu'à l'infrarouge (750-1400 nm). La théorie de Mie explique dans quelles directions la diffusion est la plus intense. Un « patron de réémission » est obtenu, ressemblant à celui des lobes d'émission d'une antenne. Comme nous pouvons le voir ci-dessous, dans le cas de grosses particules et contrairement aux petites particules (figure VII-5), un lobe plus intense dans la direction opposée à celle d'où provient l'onde incidente est observé.



**Figure VII-5** : Schéma de diffusion de Mie dans (a) une petite particule et (b) une grosse particule. L'onde incidente arrive par la gauche.

Les molécules sont soumises à un rayonnement dans une gamme de longueur d'onde et subissent une transition électronique. A cette diffusion de la lumière par des particules sphériques, il existe une théorie appelée théorie de Mie. Dans le cas de cette théorie, nous supposons que les molécules sphériques sont constituées d'un nuage chargé positivement et fixe (noyau) et d'un nuage chargé négativement et mobile (électrons). Ces deux nuages sont liés uniquement par attraction électrostatique. Lorsqu'un photon est absorbé par la molécule, celui-ci va fournir une impulsion au nuage électronique. Le photon sera ensuite réémis, ce qui engendre un rayonnement. Le schéma ci-dessous reprend les différentes étapes du processus (figure VII-6).



**Figure VII-6** : Schéma de diffusion selon la théorie de Mie en trois étapes : rayonnement, déplacement du nuage électronique, retour à la normale qui provoque le rayonnement réémis.

## II.7- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

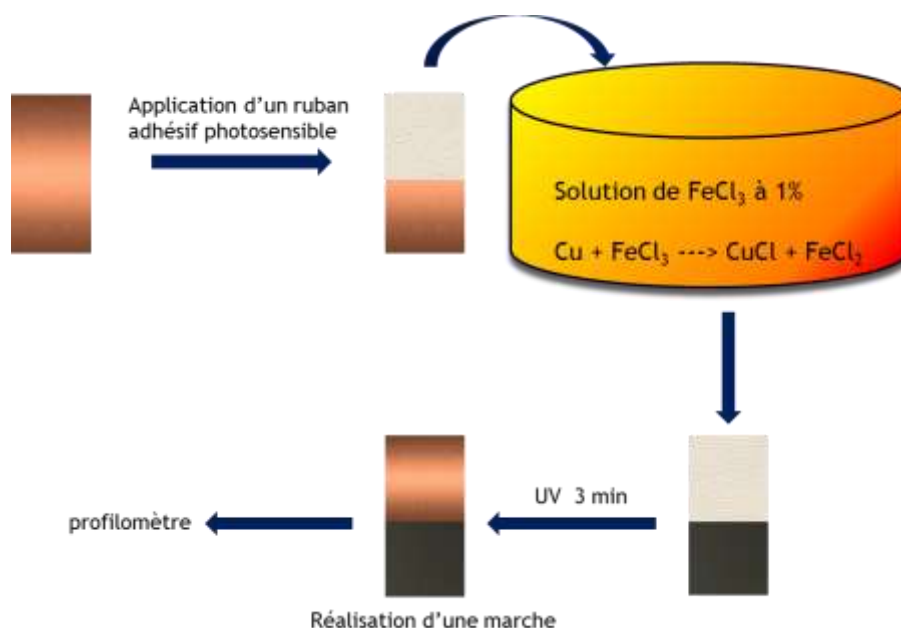
Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Alpha FT-IR à partir de pastilles KBr. Une pastille KBr pure est tout d'abord préparée, puis un dépôt par gouttes (deux gouttes) de la solution colloïdale est réalisé. Une fois que le solvant s'est naturellement évaporé, la mesure est effectuée à l'abri de l'air en boîte à gants.

## II.8- Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS)

Les analyses SERS (« Surface Enhanced Raman Spectroscopy ») ont été réalisées par le Pr. Adnen Mlayah au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) à Toulouse. Un dépôt de la solution colloïdale est réalisé sur une grille de microscopie. Une fois que le solvant s'est naturellement évaporé, l'échantillon est sondé avec un laser de longueur d'onde 532 nm et le spectre Raman est enregistré.

## II.9- Mesure de l'épaisseur par profilométrie

L'épaisseur des films de cuivre est mesurée à l'aide d'un profilomètre TENCOR auprès de l'Atelier Interuniversitaire de Micro-nano Electronique (AIME) à Toulouse. Pour cela, l'échantillon à analyser nécessite la préparation d'une « marche » qui demande plusieurs étapes.



**Figure VII-7** : Schéma représentant les étapes à réaliser afin de mesurer l'épaisseur d'un film de cuivre.

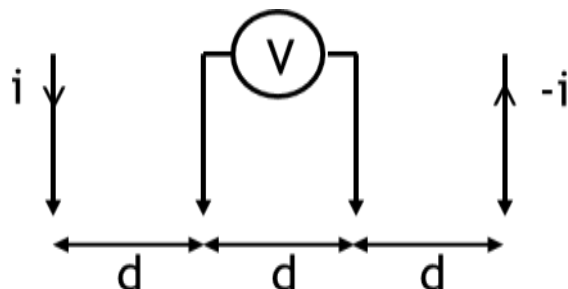
Tout d'abord, un ruban de résine est appliqué sur le dépôt métallique de cuivre. Le substrat est ensuite plongé pendant 12 secondes dans une solution aqueuse de FeCl<sub>3</sub> à 1% massique. Le perchlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) réagit avec le cuivre Cu (0) non protégé par le ruban de résine suivant la réaction d'oxydoréduction :  $\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = \text{FeCl}_2 + \text{CuCl}$ . L'échantillon est rincé abondamment avec de l'eau puis est irradié sous UV pendant 3 min afin de rendre le ruban de résine non adhérent au film de cuivre (figure VII-7). L'épaisseur est mesurée en trois points différents par profilométrie.

## II.10- Mesure de la résistivité électrique

La résistivité moyenne des dépôts métalliques de cuivre est mesurée à l'aide d'un résistivimètre 4 pointes à l'Atelier Interuniversitaire de Micro-nano Electronique (AIMeE) à Toulouse. Dans le cas d'une mesure  $V/I$  sur une couche mince d'épaisseur  $e$  et de résistivité  $\rho$ , si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne :  $V/I = K \cdot (\rho/e)$ ,  $K$  étant un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts). Le rapport  $\rho/e$  caractérise la couche, on le note  $R_{\square}$ . On a alors :  $V/I = K \cdot R_{\square}$ . Le coefficient  $K$  peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour 4 pointes alignées équidistantes (figure A-8) sur une couche sans limites (infinie) :  $K = \ln(2)/\pi$ . La résistivité n'est pas uniforme sur



l'épaisseur  $e$ , mais les formules  $V/I = K.R_{\square}$  et  $K = \ln(2)/\pi$  sont toujours applicables, par généralisation de l'utilisation de  $R_{\square}$ . On définit alors une résistivité moyenne  $\rho_m$  telle que :  $R_{\square} = \rho_m/e$ .



*Figure VII-8 : Représentation du résistivimètre 4 pointes.*

## II.11- Générateur Plasma

Les traitements plasma  $O_2$  sont réalisés à partir d'un générateur plasma Electronics Diener de type Pico (système de plasma semi-automatique d'une capacité de 5 litres, générateur de 40 KHz, réacteur présenté en figure VII-9). L'alimentation en oxygène est effectuée par une vanne à aiguille et la durée du traitement est programmable.



*Figure VII-9 : photo d'un réacteur à plasma de type Pico commercialisé par Electronics Diener.*

L'utilisation de ce type de réacteur est rapide et permet une fiabilité au niveau de la répétabilité.



## II.12- Traitement thermique

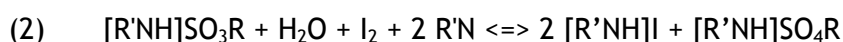
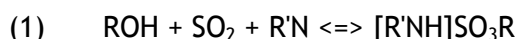
L'ensemble des recuits a été effectué dans un four tubulaire ouvrant Nabertherm (Tmax : 1100°C) où la mesure de la température est effectuée par un thermocouple situé en position centrale et un système de chauffe asservi à un contrôleur (C40). Un tube en quartz relié par des passages étanches à une bouteille de gaz (Ar/H<sub>2</sub> ou Ar) au travers d'un débitmètre massique permet de faire des recuits sous un balayage gazeux en atmosphère contrôlée.

## II.13- Test Scotch

Le « test scotch » est un test classiquement utilisé par STMicroelectronics afin d'obtenir une mesure qualitative de l'adhérence. Un morceau de ruban adhésif commercial est apposé sur la couche à tester. Le morceau d'adhésif est ensuite détaché. Si la couche déposée reste sur le substrat, elle est décrite comme adhérente au substrat.

## II.14- Contrôle de la teneur en eau par titration Karl-Fischer

La teneur en eau dans l'anisole est mesurée par titration Karl-Fischer. La réaction de titrage est basée sur l'équation de Bunsen :



R'N étant la base, et ROH l'alcool, souvent le méthanol.

La réaction (2) présente l'oxydation de l'alkyl sulfite en alkyl sulfate. L'eau contenue dans l'échantillon est consommée au cours de la réaction. L'eau et l'iode sont consommés en quantité stœchiométrique. Lorsque la réaction est terminée, la quantité d'eau dans l'échantillon est calculée en mesurant la concentration d'I<sub>2</sub> restante. Cette concentration est mesurée par volumétrie ou coulométrie. La volumétrie est utilisée pour de fortes teneurs en eau tandis que la coulométrie est utilisée pour des teneurs plus faibles (10 µg à 200 mg d'eau).





### III- Synthèses chimiques

#### III.1- Synthèses des précurseurs

##### III.1.a- Synthèse de l'amidinate de manganèse MnAmd<sub>2</sub>

La synthèse de ce précurseur est très délicate : le manganèse présente une très grande sensibilité à l'oxydation. Une mise à l'air, ne serait-ce que minime, oxyde le manganèse et la solution noircit immédiatement. Chaque étape de synthèse doit donc se faire minutieusement.

Suivant la procédure utilisée par Gordon *et al.*, une solution de méthyl-lithium (1,6 mol.L<sup>-1</sup> dans Et<sub>2</sub>O, 41 mL, 0,065 mol, 1,2 eq.) dans l'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1,3-diisopropylcarbodiimide (6,9 g, 0,055 mol) dans 100 mL d'Et<sub>2</sub>O à froid à -30°C.<sup>3</sup> Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante et est agité pendant 4h. La solution incolore résultante est additionnée en boîte à gants à une solution préalablement préparée de dichlorure de manganèse MnCl<sub>2</sub> (3,4 g, 0,054 mol) dans 50 mL d'Et<sub>2</sub>O. Le mélange réactionnel est agité pendant 12h à l'abri de la lumière. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite, et le solide résultant est extrait avec 100 mL de pentane qui sont ensuite filtrés en boîte à gants sur un fritté de porosité n°3. Le filtrat obtenu est de couleur jaune pâle. Enfin, ce dernier est concentré et est refroidi à -30°C dans le congélateur de la boîte à gants, ce qui conduit à l'obtention de cristaux jaune pâle avec un rendement de 74%.

Le complexe MnAmd<sub>2</sub> étant paramagnétique, une attribution des signaux obtenus au cours d'une analyse RMN <sup>1</sup>H est difficile. Toutefois, le spectre RMN <sup>1</sup>H de ce complexe est donné à titre de référence (figure VII-10) ainsi que le spectre IR (figure VII-11).

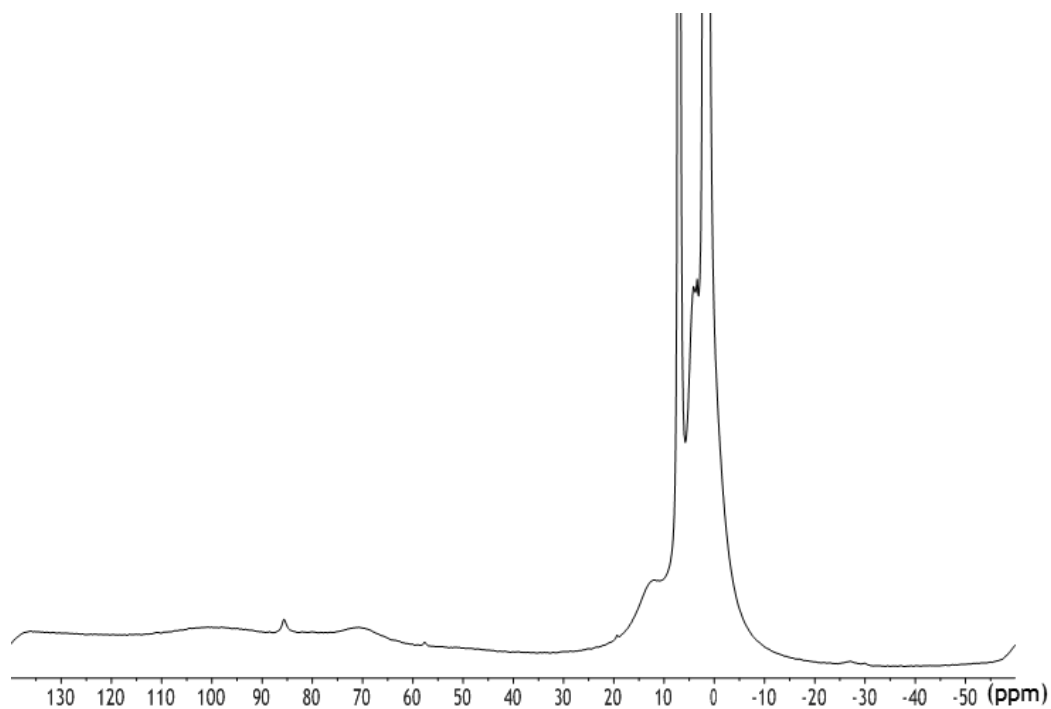


Figure VII-10 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{MnAmd}_2$ .

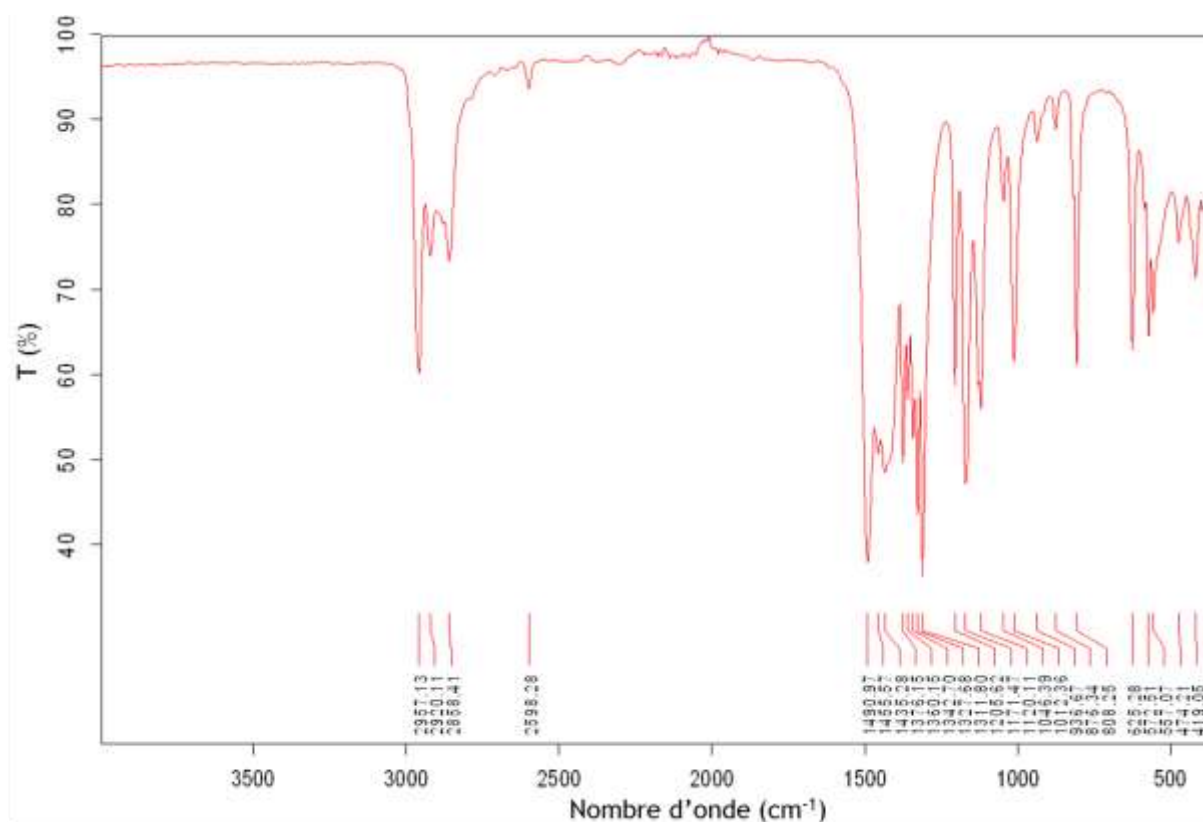


Figure VII-11 : Spectre IR du complexe  $\text{MnAmd}_2$ .



### III.1.b- Synthèse de l'amidinate d'argent AgAmd

Suivant la procédure utilisée par Gordon *et al.*, une solution de methyllithium (1,6 mol.L<sup>-1</sup> dans Et<sub>2</sub>O, 41 mL, 0,065 mol, 1,2 eq.) dans l'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1,3-diisopropylcarbodiimide (6,9 g, 0,055 mol) dans 100 mL d'Et<sub>2</sub>O à froid à -30°C.<sup>3</sup> Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante et est agité pendant 4h. La solution incolore résultante est additionnée en boîte à gants à une solution préalablement préparée de chlorure d'argent AgCl (7,74 g, 0,054 mol) dans 50 mL d'Et<sub>2</sub>O. Le mélange réactionnel est agité pendant 12h à l'abri de la lumière et une solution noire est obtenue. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite, et le solide résultant est extrait avec 100 mL de pentane qui sont ensuite filtrés en boîte à gants sur un fritté de porosité n°3. Le filtrat obtenu est de couleur jaune très pâle. Enfin, ce dernier est concentré et est refroidi à -30°C dans le congélateur de la boîte à gants, ce qui conduit à l'obtention de cristaux incolores avec un rendement de 75%. Le complexe obtenu est présent sous sa forme dimère : Ag<sub>2</sub>[(<sup>i</sup>PrN)<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et trimère : Ag<sub>3</sub>[(<sup>i</sup>PrN)<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] en proportion 3,6 : 1.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, 298 K, toluene-d<sup>8</sup>) : forme dimère Ag<sub>2</sub>[(<sup>i</sup>PrN)<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] : δ = 1,11 ppm (doublet, 12H, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz) et δ = 1,13 ppm (doublet, 12H, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz), pour les groupements CH<sub>3</sub> des groupements isopropyles <sup>i</sup>Pr ; δ = 1,83 ppm (singulet, 6H) pour les groupements CH<sub>3</sub> portés par les carbones quaternaires des fonctions amidine ; δ = 3,55 ppm (multiplet) correspondants aux groupements CH des groupements <sup>i</sup>Pr .

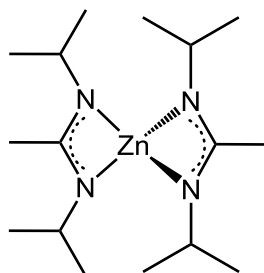
Forme trimère : Ag<sub>3</sub>[(<sup>i</sup>PrN)<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] : δ = 1,22 ppm (doublet, 18H, <sup>3</sup>J = 6,1 Hz) et δ = 1,23 ppm (doublet, 18H, <sup>3</sup>J = 6,1 Hz) pour les groupements CH<sub>3</sub> des groupements isopropyles <sup>i</sup>Pr ; δ = 1,80 ppm (singulet, 9H) pour les groupements CH<sub>3</sub> portés par les carbones quaternaires des fonctions amidine ; δ = 3,55 ppm (multiplet) correspondants aux groupements CH des groupements <sup>i</sup>Pr.

### III.1.c- Synthèse de l'amidinate de zinc ZnAmd<sub>2</sub>

Une solution de méthyl-lithium (1,6 mol.L<sup>-1</sup> dans Et<sub>2</sub>O, 41 mL, 0,065 mol, 1,2 eq.) dans l'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1,3-diisopropylcarbodiimide (6,9 g, 0,055 mol) dans 100 mL d'Et<sub>2</sub>O à froid à -30°C. Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante et est agité pendant 4h. La solution incolore résultante est additionnée en boîte à gants à une solution préalablement préparée de dichlorure de zinc



ZnCl<sub>2</sub> (7,36 g, 0,054 mol) dans 50 mL d'Et<sub>2</sub>O. Le mélange réactionnel est agité pendant 12h à l'abri de la lumière. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite, et le solide résultant est extrait avec 100 mL de pentane qui sont ensuite filtrés en boîte à gants sur un fritté de porosité n° 3. Le filtrat obtenu est de couleur jaune très pâle. Enfin, ce dernier est concentré et est refroidi à -30°C dans le congélateur de la boîte à gants, ce qui conduit à l'obtention de cristaux incolores avec un rendement de 80%. La formule semi-développée du complexe obtenu est représentée sur la figure VII-12.



**Figure VII-12 :** Formule semi-développée du complexe ZnAmd<sub>2</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, 298 K, toluene-d<sup>8</sup>) : δ = 1,10 ppm (doublet, 12H, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz) et δ = 1,11 ppm (doublet, 12H, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz), pour les groupements CH<sub>3</sub> des groupements isopropyles <sup>i</sup>Pr ; δ = 1,60 ppm (singulet, 6H) pour les groupements CH<sub>3</sub> portés par les carbones quaternaires des fonctions amidine ; δ = 3,47 ppm (multiplet) correspondants aux groupements CH des groupements <sup>i</sup>Pr.

### III.2- Dépôts de métal et d'oxyde

#### III.2.a- Dépôt d'oxydes de manganèse sur wafers SiO<sub>2</sub>/Si

Les substrats à métalliser sont découpés dans des wafers de SiO<sub>2</sub>/Si fournis par STMicroelectronics. Afin d'éliminer les poussières de silicium résiduelles, ils sont trempés dans un bain d'éthanol auquel est appliquée une agitation ultrasonique pendant 2 minutes. Ils sont ensuite rincés à l'éthanol puis à l'acétone avant d'être séchés naturellement en position verticale sur un papier absorbant.

Une étape de trempage se déroule comme suit : Premièrement, les substrats (4x4 cm) sont traités par un plasma O<sub>2</sub> à 70% de puissance pendant 5 minutes. Ils sont ensuite rentrés rapidement en boîte à gants afin d'être immergés pendant 5 minutes dans un bain d'amidinate de manganèse (100 mg de MnAmd<sub>2</sub> dans 20 mL d'anisole). Dans le cas où les



substrats présentent des vias, le bain est placé dans un grand réacteur de Fischer-Porter, afin de réaliser le trempage sous pression réduite grâce à la présence d'une rampe à vide en boîte à gants. Le trempage sous pression réduite permet de chasser les bulles de gaz piégés au fond des vias lorsque les substrats sont immergés. Les substrats sont ensuite rincés verticalement en boîte à gants avec 1 à 3 mL d'anisole puis ils sont placés verticalement sur un papier absorbant, toujours sous atmosphère contrôlée, afin d'évaporer naturellement les traces d'anisole résiduelles.

Cette étape de trempages peut être réalisée  $x$  fois ( $x = 1$  à  $8$ ) selon les cas. Les substrats sont conservés en salle blanche sous atmosphère ambiante.

### III.2.b- Dépôt de film de cuivre par OMCLD

Premièrement, une solution de CuAmd dans l'anisole est préparée en boîte à gants dans une bouteille de Fischer-Porter. Respectivement, pour des concentrations en précurseur de :  $C = 0,04 ; 0,08 ; 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $m(\text{CuAmd}) = 25 ; 50 ; 75 \text{ mg}$  sont introduits dans la bouteille de Fischer-Porter ainsi que 3 mL d'anisole. Un substrat de dimension 2x1 cm est ensuite immergée dans la bouteille, la face à métalliser étant placée vers le bas. Cette dernière est ensuite pressurisée sous 3 bars de dihydrogène puis trempée dans un bain d'huile préchauffé à la température souhaitée (entre 90 et 140°C selon les cas). A l'issue du dépôt (entre 1 et 3 h), la bouteille est dépressurisée à température ambiante et le substrat est rincé avec 1 à 3 mL d'anisole et est séché verticalement sur un papier absorbant.

### III.2.c- Greffage d'oxyde de manganèse sur NPs SiO<sub>2</sub>

Des nanoparticules de silice commerciales fournies par la société Sigma-Aldrich (100 mg) sont ajoutées à une solution de MnAmd<sub>2</sub> (50 mg) dans 5 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite et le solide résultant est lavé trois fois avec 5 mL de pentane. Le solide blanc obtenu est séché sous pression réduite et prend instantanément au contact de l'air une coloration rose.



### III.3- Synthèses de nanoparticules

#### III.3.a- Nanoparticules de cuivre

X mg de (y mmol d'atomes de cuivre) de précurseur de cuivre est dissous dans V mL de solvant (toluène). On y ajoute z mg ou (soit z' mol) de stabilisant. La solution ainsi réalisée en boîte à gants dans une bouteille de Fischer-porter est ensuite pressurisée sous trois bars de dihydrogène. Elle est ensuite placée dans un bain d'huile préchauffé à la température T. Après 15 heures de réaction, la solution est retirée du bain d'huile et la bouteille est dépressurisée puis rentrée en boîte à gants afin de stocker la solution colloïdale synthétisée à l'abri de l'air. La taille des nanoparticules est évaluée par TEM. Les réactions effectuées sont recensées dans le tableau VII-1.

Précurseur	Stabilisant	x (mg)	y (mmol)	v (mL)	z (mg)	z' (mmol)	T (°C)	R <sub>S/M</sub>
CuAmd	HDA	74	0,36	5	9	0,036	110	0,1
CuAmd	HDA	74	0,36	5	9	0,036	110	0,5

*Tableau VII-1 : Récapitulatif des synthèses de nanoparticules de cuivre à partir de CuAmd.*

#### III.3.b- Nanoparticules d'argent

X mg de (y mmol d'atomes d'argent) de précurseur d'argent est dissous dans V mL de solvant (toluène ou THF). On y ajoute z mg ou (soit z' mol) de stabilisant. La solution ainsi réalisée en boîte à gants dans une bouteille de Fischer-porter est ensuite pressurisée sous trois bars de dihydrogène. Elle est ensuite placée, à l'abri de la lumière, dans un bain d'huile préchauffé à la température T. Après 15 heures de réaction, la solution est retirée du bain d'huile et la bouteille est dépressurisée puis rentrée en boîte à gants afin de stocker la solution colloïdale synthétisée à l'abri de l'air et de la lumière. La taille des nanoparticules est évaluée par TEM. Les réactions effectuées sont recensées dans le tableau VII-2.



Précurseur	Stabilisant	x (mg)	y (mmol)	v (mL)	z (mg)	z' (mmol)	T (°C)	solvant	R <sub>S/M</sub>
AgAmd	HDA	54	0,22	3	104	0,43	40	toluène	2
AgAmd	HDA	54	0,22	3	104	0,43	60	toluène	2
AgAmd	HDA	54	0,22	3	104	0,43	40	THF	2
AgAmd	HDA	54	0,22	3	104	0,43	60	THF	2
AgAmd	AO	54	0,22	3	61	0,22	60	THF	1
AgAmd	AO	54	0,22	3	61	0,22	60	toluène	1
AgAmd	AO	54	0,22	3	31	0,11	60	THF	0,5
AgAmd	AO	54	0,22	3	31	0,11	60	toluène	0,5

*Tableau VII-2 : Récapitulatif des synthèses de nanoparticules d'argent à partir d'AgAmd.*



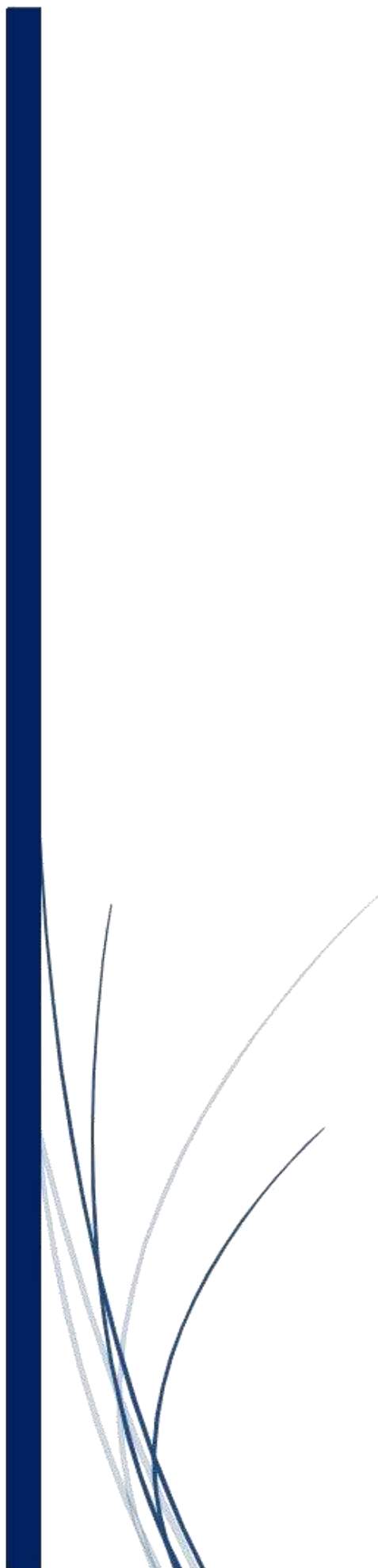
## Références bibliographiques

1. Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 4709.
2. Scofield, J. H., *J. Electron. Spect. Relat. Phenom.* **1976**, 8, 129-137.
3. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7951-7958.



# Chapitre VIII

## Annexes





Ce chapitre VIII ne recense que des travaux préliminaires s'inscrivant dans la poursuite des travaux précédemment présentés.

## I- Etude de l'adhérence de la couche de cuivre

Au cours des deux plans d'expériences réalisées sur les conditions du dépôt de cuivre par OMCLD (chapitre III), nous avons observé des décollements intempestifs, la propriété adhérence n'étant pas toujours répétable lors de dépôts effectués dans les mêmes conditions. Afin de déterminer si le décollement a lieu au sein de la couche de silicate de manganèse ou à l'interface Cu/MnSiO<sub>3</sub>, des analyses XPS ont été réalisées sur un échantillon Cu/MnSiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si présentant un décollement de la couche de cuivre.

### I.1- Analyses XPS

Sur cet échantillon, un dépôt de MnO<sub>x</sub> a été réalisé par 3 répétitions du cycle de trempage suivi d'un dépôt de cuivre effectué dans les conditions suivantes : p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3 bars, [Cu] = 0,08 mol.L<sup>-1</sup>, T = 110°C, t = 2h. Un traitement thermique a ensuite été opéré dans les conditions habituelles (flux réducteur 90% Ar, 10% H<sub>2</sub>, 300°C, 1h) afin de former le silicate de manganèse et d'ancrer la couche de cuivre sur le substrat. Une analyse de l'adhérence par test scotch a conduit à un décollement total de la couche de cuivre ce qui nous a conduit à analyser ce décollement par XPS.

Tout d'abord, un scotch carbone est appliqué sur l'échantillon puis il est décollé, la couche de cuivre se retrouvant alors sur le scotch carbone. La surface de la couche de cuivre décollée, qui se trouvait initialement à l'interface entre la couche barrière et la couche conductrice est analysée en XPS (tableau VIII-1 (a)).

Du manganèse est détecté sur la partie décollée avec un rapport Mn/Cu de 0,19 bien que le manganèse soit difficile à détecter à cause du recouvrement avec le pic de Cu 3s. Nous pouvons donc envisager qu'une partie de la couche barrière a été arrachée au cours du décollement de la couche conductrice. Il est à noter que le taux de l'élément carbone détecté est important (65,05% at.). Cependant, il doit exister une contribution du

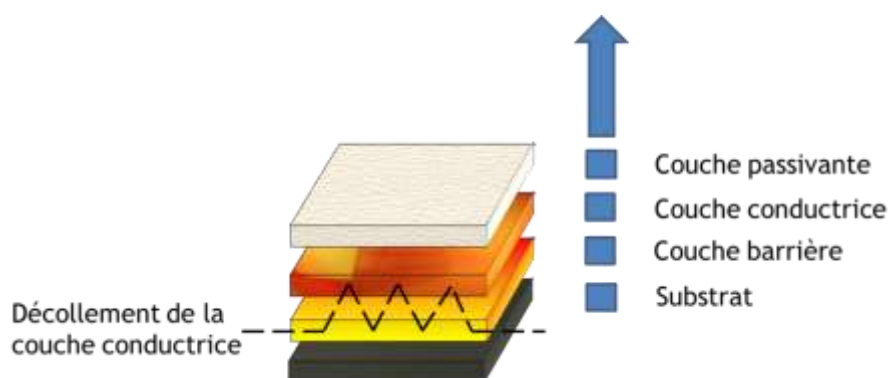
scotch carbone utilisé sur les signaux C 1s, O 1s, et Si 2p. Cette contribution peut expliquer le taux important de carbone détecté.

a/	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% at.	b/	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% at.
Si 2p	102,05	1,8	3,36	Si 2p	103,43	1,82	28,92
C 1s	284,8	1,36	65,05	C 1s	284,72	1,74	14,2
O 1s	531,86	2,19	26,67	O 1s	532,51	1,95	53,17
Mn 2p3/2	640,16	4,04	0,8	Mn 2p3/2	641,46	3,19	0,68
Cu 2p	932,54	1,25	4,13	Cu 2p	933,59	4,29	3,03

**Tableau VIII-1** : Analyses XPS : (a) de la couche de cuivre se retrouvant sur le scotch ; (b) de la zone du substrat où le décollement a eu lieu.

Pour comparaison, une analyse XPS a également été réalisée sur la zone du substrat où le décollement a eu lieu (figure VIII-1 (b)). Du cuivre reste présent sur le substrat, bien qu'il soit détecté en plus faible quantité (3,03 % au lieu de 4,13 %). En analysant la surface du substrat au niveau de la zone où le décollement s'est produit, la quantité de manganèse détectée est plus importante et nous avons un rapport Mn/Cu de 0,23.

A la lumière de ces observations, il semblerait que la rupture ait lieu au niveau de la couche barrière puisque nous retrouvons du manganèse sur le film décollé et sur la zone où s'est produit le décollement. Une rupture en cisaillement est envisagée et est représentée sur le schéma VIII-1.



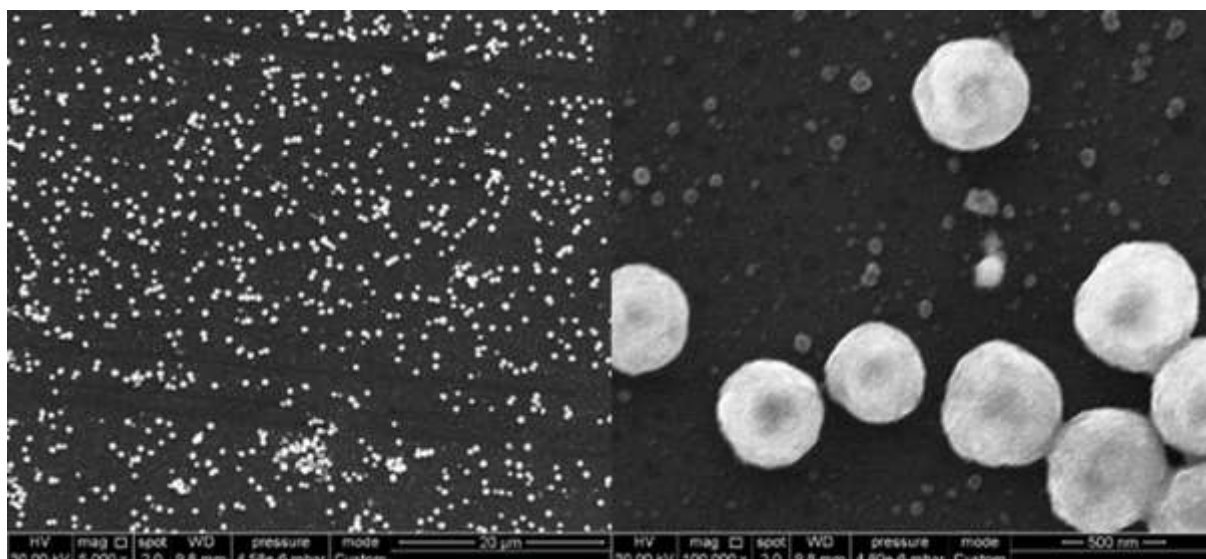
**Schéma VIII-1** : Représentation de la rupture envisagée au cours du décollement.

## **1.2- Solutions envisagées pour remédier au décollement de la couche conductrice**

Afin de s'assurer d'une adhérence répétable de la couche de cuivre, différentes solutions ont été envisagées. La première repose sur la formation « one pot » de la couche d'oxyde de manganèse et de la couche de cuivre. La seconde consiste à ajouter un co-élément à la couche de silicate de manganèse qui permettrait d'améliorer la propriété adhérence.

### **1.2.a- Formation « one pot » de la couche barrière et de la couche conductrice**

Le dépôt « one pot » d'une couche de  $MnO_x$  et de Cu est réalisé à partir d'une solution d'anisole contenant 5 mg de  $MnAmd_2$  et 75 mg de  $CuAmd$  soit 4% atomique de Mn par rapport à Cu. Le substrat  $SiO_2/Si$  subi un traitement plasma  $O_2$  dans les conditions usuelles et est immergé dans cette solution contenant les deux précurseurs. Ces derniers sont susceptibles de réagir avec les fonctions hydroxyles générées sur la silice par le traitement plasma  $O_2$ . Cependant, nous pouvons envisager une réaction plus rapide dans le cas du  $MnAmd_2$  par rapport au  $CuAmd$ , le précurseur de manganèse étant plus oxophile que le précurseur de cuivre. La bouteille de Fischer-Porter contenant la solution est ensuite hydrogénée et le dépôt de cuivre est réalisé dans les conditions optimales déterminées à l'issu des plans d'expériences (chapitre III) :  $pH_2 = 2$  bars,  $T = 140^\circ C$ ,  $C = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 2h$ . Cependant, une solution colloïdale est observée et des objets de cuivre présentant un diamètre d'environ 500 nm sont observés en SEM sur le substrat (figure VIII-1).



*Figure VIII-1 : Observations en SEM de la surface du substrat après un dépôt « one pot ».*

Il est connu dans l'équipe que le  $\text{MnAmd}_2$  ne se décompose pas en solution sous pression de  $\text{H}_2$  à  $140^\circ\text{C}$ . Cependant, sa présence dans le milieu réactionnel peut perturber l'équilibre entre l'amidine libre et l'amidine en interaction avec les objets métastables de cuivre (chapitre III). A ce stade de connaissance, nous soupçonnons une participation du complexe  $\text{MnAmd}_2$  à la stabilisation des objets de cuivre, qui pourrait expliquer l'obtention d'une solution colloïdale ne conduisant pas à un dépôt métallique. En effet, la condition nécessaire à l'obtention d'un film par OMCLD demeure la formation de nanoparticules métastables.

### **1.2.b- Ajout d'un co-élément au manganèse**

Des travaux préliminaires concernant l'ajout d'un co-élément à la couche de  $\text{MnOx}$  ont été investigués. Pour cela, il est important de déterminer dans un premier temps si le greffage d'un oxyde métallique autre que l'oxyde de manganèse est possible suivant la méthode de dépôt en voie liquide présentée dans le chapitre II. Notre choix s'est porté sur l'élément zinc.

Un complexe amidinate de zinc (II), noté  $\text{ZnAmd}_2$  présentant le même ligand  $\text{Amd}$  que les complexes amidinate utilisés jusqu'à présent ( $\text{CuAmd}$ ,  $\text{AgAmd}$  et  $\text{MnAmd}_2$ ) a été synthétisé (figure VII-12).<sup>1</sup> Un bain de  $\text{ZnAmd}_2$  (103 mg) dans 20 mL de toluène est préparé sous atmosphère contrôlée et le protocole de dépôt utilisé est identique à celui employé

pour greffer de l'oxyde de manganèse (schéma II-1). Cependant, ici, le cycle de trempage a été répété 4 fois pour des dépôts effectués sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si.

Une analyse XPS a été réalisée sur un de ces substrats afin de confirmer ou d'infirmier la présence d'oxyde de zinc à leur surface (tableau VIII-2). Cette analyse révèle la présence d'une très faible quantité de fluor, dont l'origine est à imputer à une contamination de la chambre du spectromètre. Cependant, de l'oxyde de zinc est détecté (2,82% at.) ce qui confirme que le greffage d'un oxyde autre que l'oxyde de manganèse est réalisable par la méthode de dépôt en voie liquide développée au sein de l'équipe. La faible quantité de zinc détectée est à relier avec le nombre de cycle de trempage effectué (4 dans le cas du zinc contre 8 dans le cas du manganèse).

	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% at.
Si 2p	103,33	1,65	33,77
C 1s	284,91	1,78	6,29
O 1s	532,55	1,58	55,94
F 1s	685,1	1,92	1,18
Zn 2p <sub>3/2</sub>	1022,17	1,83	2,82

*Tableau VIII-2 : Analyse XPS de la couche déposée sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si.*

Les études concernant l'amélioration de la propriété adhérence des films de cuivre déposé par OMCLD sont à poursuivre, les premiers résultats étant encourageant.

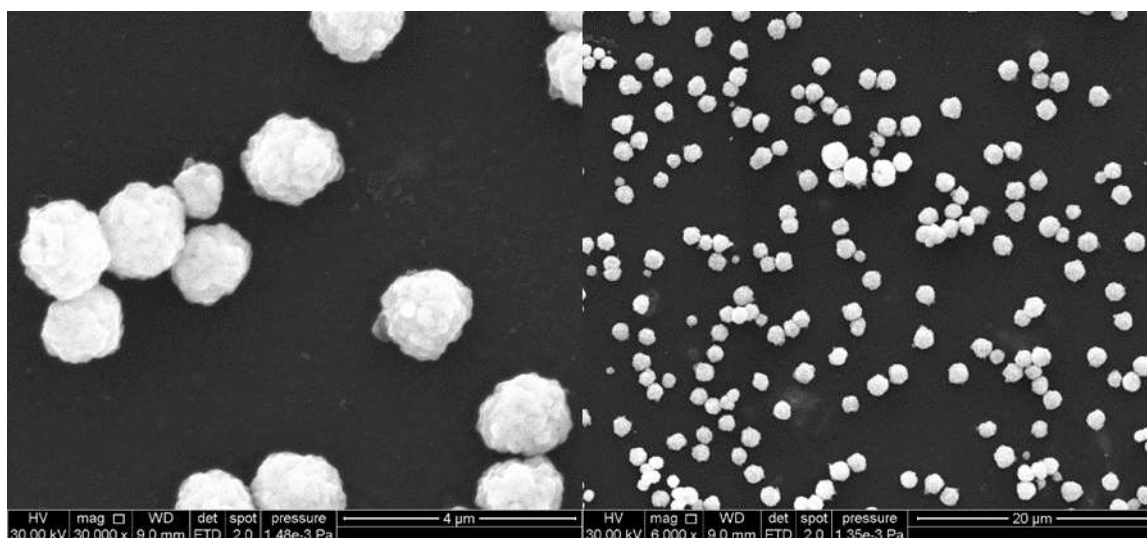
## **II- Dépôt de particules d'argent sur lame de verre fonctionnalisée**

Dans cette partie, nous allons présenter des résultats préliminaires ayant pour trait le dépôt de nanoparticules d'argent sur une lame de verre. Avant d'effectuer le dépôt cette dernière est fonctionnalisée suivant une méthode couramment utilisée au sein de l'équipe.<sup>2</sup> Cette dernière consiste à effectuer un plasma O<sub>2</sub> à 70% de puissance pendant 5 minutes sur une lame de verre propre qui est ensuite immergée dans une solution

éthanolique de 3-aminopropyl triméthoxysilane (2% en volume) pendant toute une nuit. Le substrat est ensuite rincé à l'éthanol puis il est séché verticalement sur un papier absorbant. Il est ensuite recuit à l'air ambiant à 100°C pendant 1h30 avec une montée en température de 5°C/min et une descente naturelle de température naturelle.

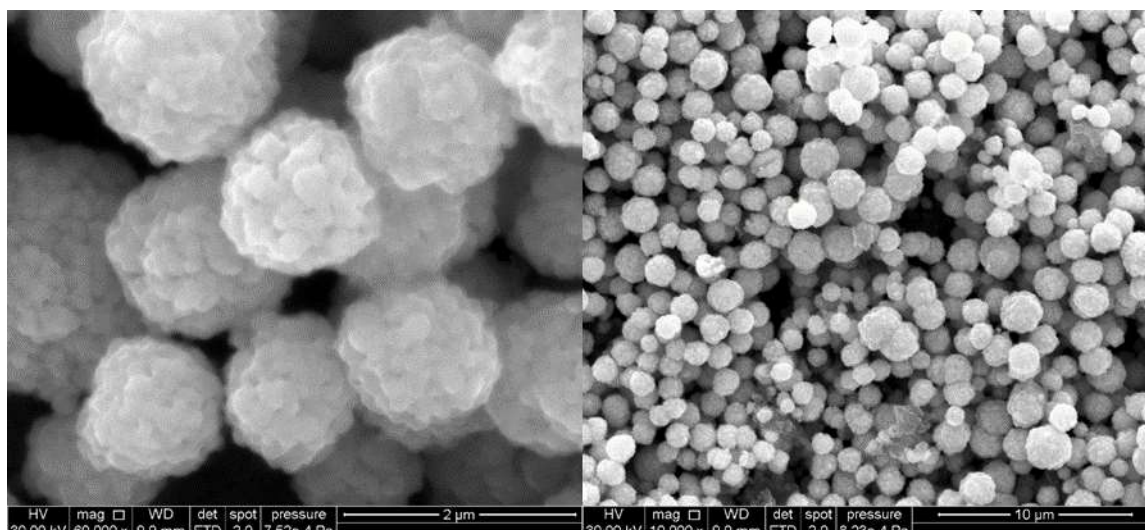
Cette lame de verre est immergée dans le mélange réactionnel, habituellement utilisé pour synthétiser des NPs Ag dans les conditions suivantes : 1 eq. AgAmd, THF, T = 60°C,  $p_{H_2}$  = 3 bars, t = 17h. Ici, la synthèse est réalisée en l'absence d'agent stabilisant (HDA) mais des fonctions amines greffées à la surface de la lame de verre peuvent remplir cette fonction. Le dépôt de nanoparticules d'argent sur la lame de verre fonctionnalisée se fait « in situ » au cours de la synthèse des nano-objets. En fin de synthèse, une solution de couleur brun clair est obtenue.

Des observations microscopiques en SEM ont été réalisées sur la face greffée et sur la face non greffée de la lame de verre (figure VIII-2 et VIII-3). Dans les deux cas, des « sphérules » d'argent sont observées et ces dernières semblent être assez poreuses (figure VIII-3, cliché de gauche).



*Figure VIII-2 : Observations en SEM de la face greffée de la lame de verre recouverte de sphérules d'argent.*

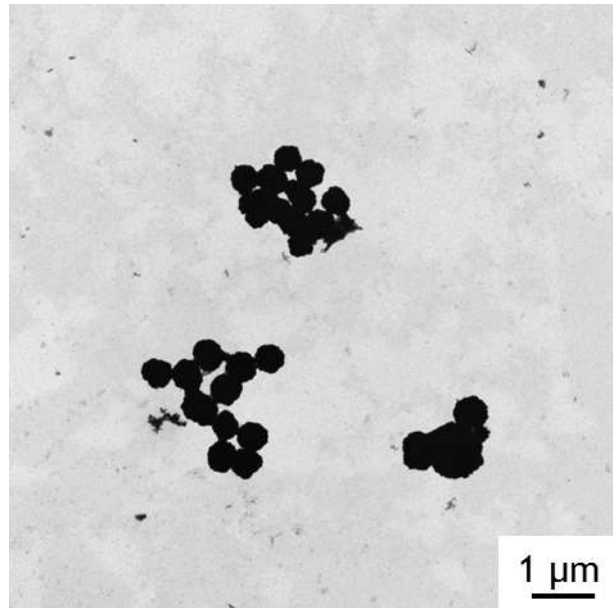




**Figure VIII-3** : Observations en SEM de la face non greffée de la lame de verre recouverte de sphérules d'argent.

L'observation d'une répartition plutôt homogène de « sphérules d'argent » sur la face greffée laisse supposer un rôle non négligeable, dans la stabilisation de ces entités, des fonctions amines greffées sur la lame de verre. Au contraire, sur la face non greffée de la lame de verre, on retrouve ces mêmes « sphérules » qui se sont déposées en désordre sur cette face qui était la face du dessus au cours de la synthèse. Il est possible que les sphérules se soient déposées du fait de la gravité sur la face du dessus non greffée, mais qu'elles soient en interaction avec la face du dessous greffée (présence de fonction amine).

Les objets en solutions ont également été observés en TEM (figure VIII-4). Que ce soit sur les faces greffée ou non greffée observées (SEM) ou en solution (TEM), les « sphérules » présentent une distribution en taille bien dispersées et une taille moyenne de 1450 (+/-) 220 nm (figure VIII-4). De petites particules sont visibles sur le substrat dans les zones où ne sont pas présentes les sphérules.



*Figure VIII-4 : Observation en TEM de la solution surnageante.*

La formation de ces « sphérules » d'argent serait à étudier afin de comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance mis en jeu au cours de la synthèse, ces travaux ne constituant que des résultats préliminaires.

## Références bibliographiques

1. Schutte, K.; Meyer, H.; Gemel, C.; Barthel, J.; Fischer, R.; Janiak, C., *Nanoscale* **2014**, 6 (6), 3116-3126.
2. Barrière, C., *Synthèse de nanoparticules de cuivre pour la réalisation d'interconnexions en microélectronique* **2008**, Université de Toulouse.



**Abstract:**

The research of new techniques of metallization for 3D silicon integration is necessary in the context of the constant miniaturization of electronics devices. A new liquid path metallization technique, based on organometallic chemistry of amidinate complexes, has been optimized in this work. These processes ensure the formation of functional layers of manganese silicate playing the role of barrier layer as well as the formation of copper films in 3D silicon structures. The deposition mechanisms have been studied and the key role of metastable copper nanoparticles during the OMCLD process is evidenced. Thereafter, an addition of a small amount of an additional stabilizing agent (hexadecylamine), during the hydrogenolysis of the precursor leads the stability of pure copper nano-icosahedron and nano-decahedron. The comparison between experimental and simulated plasmonic responses has permitted to follow the growth of copper oxide clusters on copper nanocrystals. The results indicate that a localized plasmon at 600 nm corresponds with a complete copper oxide monolayer. Finally, the plasmonic response of silver nanocrystals was used to study the dynamic interactions of organic ligands at the interface between the particle and its surrounding medium.

**Auteur :** Jérémy Cure

**Titre :** Couches conductrices par voie organométallique pour les dispositifs 3D en microélectronique.

**Directeurs de thèse :** Dr. Bruno Chaudret et Dr. Pierre Fau.

**Lieu et date de soutenance :** Toulouse, le 23 mars 2015.

**Résumé:**

La recherche de nouvelles techniques de métallisation d'interconnexion 3D est nécessaire dans le cadre d'une miniaturisation de plus en plus accrue des dispositifs électroniques. De nouvelles techniques de métallisation en voie liquide reposant sur la chimie organométallique de complexes amidinate ont été optimisées. Ces procédés assurent la formation de couches fonctionnelles de silicate de manganèse jouant le rôle de barrière de diffusion et de couche conductrice de cuivre dans des structures 3D. Les mécanismes de dépôt ont été étudiés et révèlent la formation de nanoparticules métastables de cuivre au cours d'un dépôt par OMCLD. Par la suite, l'ajout d'une faible quantité d'un agent stabilisant additionnel (hexadécylamine), au cours de l'hydrogénolyse du précurseur, assure la stabilité de nano-icosaèdre et de nano-décaèdre métallique de cuivre. La comparaison des réponses plasmoniques expérimentales et simulées a permis de suivre la croissance de clusters d'oxyde de cuivre et de faire correspondre un plasmon localisé à 600 nm avec une monocouche complète d'oxyde en surface des nanoparticules. Enfin, la réponse plasmonique de nanocristaux d'argent a permis d'étudier les interactions dynamiques à l'interface entre la particule et son milieu environnant.